FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE
CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

145. BAND
ZWEITES HEFT
MIT 1 ABBILDUNG IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J. F. BERGMANN · MÜNCHEN
1955

Z. anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie.

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*.

Bis Band 58 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40535

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 2440
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

Band 145 — **Inhaltsverzeichnis.** — Heft 2

Originalabhandlungen.

Seite

Oelschläger, W., Bestimmung kleinster Chromgehalte aus salzsaurer Lösung. 81

Suryanarayana Rao, S. V., U. Veereswara Rao und **G. Gopala Rao**, Reaction between Mercuric Chloride and Ascorbic Acid. Estimation of Ascorbic Acid. 88

Mukherji, A. K., und **A. K. Dey**, Complex Citrates of Metals in inorganic Analysis. Part II: Separation and Estimation of Silver and Lead in a Mixture . 93

Hahn, F. L., Maßanalytische Kaliumbestimmung 97

Müller, K., und **K. Täufel**, Bemerkung zur Bestimmung der Glucose in Gegenwart von Aminosäuren und anderen stickstoffhaltigen Verbindungen 98

Schleicher, A., Katalyse und Induktion bei Redoxtitrationen. VII. Zur Stöchiometrie der chemischen Induktion 102

Bähr, G., H. Bieling und **K.-H. Thiele**, Zur jodometrischen Arsenbestimmung in arsenorganischen Verbindungen mit Centigrammeinwaagen. 2. Mitteilung. Bestimmung von Arsen in halogenhaltigen Verbindungen; Bestimmung von Antimon 105

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem Institut für Tierernährungslehre a. d. Landw. Hochschule Hohenheim
(Direktor: Prof. Dr. Dr. W. Wöhlbier).

Bestimmung kleinster Chromgehalte aus salzsaurer Lösung.

Von
W. Oelschläger.

(Eingegangen am 30. November 1954.)

Diphenylcarbazid[1] ist bis heute das empfindlichste Reagens zur Bestimmung von Chrom. Damit können Gehalte von noch weniger als 1 μg erfaßt werden. Chrom muß dabei als Cr^{VI} vorliegen. Die Konstitution der in saurer Lösung sich bildenden rotvioletten Verbindung ist noch nicht bekannt.

Für die Farbstoffentwicklung ist die Säurekonzentration von wesentlichem Einfluß. Während sich bei zu niedrigem Säuregrad die Farbe erst nach wenigen Minuten voll entwickelt, erlangt man durch zu hohe Säurekonzentration einen weniger stabilen Farbstoff. Der günstigste Säuregrad ist eine etwa 0,2 n Lösung. Hiermit wird einmal ein sehr stabiler Chromdiphenylcarbazidkomplex gebildet und zum anderen das Maximum der Farbintensität bereits nach einigen Sekunden erreicht.

Wir versuchten zunächst, Cr^{III} zu Cr^{VI} in alkalischer Lösung mit Natronlauge und Wasserstoffperoxyd zu oxydieren, was von mehreren Autoren vorgeschlagen wird. Diese Methode ist jedoch für genaue analytische Untersuchungen kaum anzuwenden, da nie die Mengen Chrom wiedergefunden werden, die den Natronlauge-Wasserstoffperoxydlösungen wechselnder Gehalte zugesetzt wurden. Zu diesem Ergebnis gelangte u. a. auch Hansen[2], der außerdem feststellte, daß die vollständige Entfernung des Oxydationsmittels aus der alkalischen Flüssigkeit schwierig und unkontrollierbar ist. Ferner berichtet Hansen, daß die Farbreaktion mit Diphenylcarbazid hin und wieder überhaupt nicht eintritt, während man doch auf Grund der geringen Beständigkeit von Wasserstoffperoxyd in alkalischer Lösung insbesondere in der Hitze erwarten sollte, daß die Entfernung des Oxydationsmittels glatt zu bewerkstelligen sei. Wir nehmen an, daß in der Lösung trotz der sehr geringen Säurestärke von Wasserstoffperoxyd in kleinen Mengen Natriumhydroperoxyd bzw. Natriumperoxyd entsteht. Selbst nach Eindampfen der alkalischen, mit Wasserstoffperoxyd versetzten Lösung bis nahezu zur Trockne und darauffolgendem Aufnehmen mit Wasser, schwachem Ansäuern und Zusatz von Titanylsulfat bildete sich schwach

gelb gefärbte Peroxytitanylschwefelsäure. Obwohl also Cr^{III} in alkalischer Lösung mit Wasserstoffperoxyd quantitativ zu Cr^{VI} oxydiert wird, reduziert das nach Ansäuern aus den Peroxyden entstehende Wasserstoffperoxyd Cr^{VI} wiederum je nach anwesender Menge mehr oder weniger zu Cr^{III}. — Die relativ viel angewandte Oxydation von Chrom durch Schmelzen der Probe bzw. deren Asche mit Natriumperoxyd oder Natriumcarbonat und Kaliumnitrat ist sehr zeitraubend, was sich vor allem bei Serienanalysen unangenehm auswirkt. Außerdem müssen für den Aufschluß Platintiegel verwandt werden, da bei anderem Tiegelmaterial immer die Gefahr besteht, daß Spuren von Chrom in die Schmelze bzw. Lösung gelangen. Bekanntermaßen wird jedoch auch Platin durch die alkalisch-oxydierende Schmelze etwas angegriffen.

Hat man vollständige Analysen von anorganischen Materialien durchzuführen, so stellt man meist salzsaure Lösungen her. Deshalb sollte versucht werden, das Chrom aus diesen Lösungen quantitativ zu erfassen. Außerdem sollte die Analyse möglichst kurze Zeit in Anspruch nehmen. Das benutzte Oxydationsmittel sollte im alkalischen Gebiet oxydieren, damit störende Begleitelemente als Hydroxyde bzw. bei Anwesenheit von Phosphat als Phosphate ausgefällt und abgetrennt werden können. Der Überschuß des Oxydationsmittels sollte leicht zu zerstören sein, da andernfalls der Chromdiphenylcarbazidkomplex oxydiert wird und nach kurzer Zeit verblaßt oder die Lösung von vornherein nicht die volle Farbstärke erreicht.

Perjodat bewährt sich für die Oxydation von Cr^{III} zu Cr^{VI} in schwach saurem[3] und nach eigenen Versuchen auch im alkalischen Medium sehr gut; der Perjodatüberschuß ist aber schwer zu entfernen. Selbst in alkalischer Lösung ist die Verbindung so beständig, daß die nach Ansäuern entstehende Perjodsäure bzw. die zu einem sehr geringen Teil sich bildende Jodsäure die Chromdiphenylcarbazidfarbe sofort zerstört. Bei Anwesenheit von Chlorid ist die Oxydation bzw. Zerstörung des Farbstoffs infolge Bildung von Chlor noch stärker.

Als sehr gutes Oxydationsmittel, das alle obigen Bedingungen erfüllt, erwies sich Ammoniumpersulfat in alkalischer Lösung. Bei seiner Anwendung spielt die OH^--Konzentration eine wesentliche Rolle und zwar sowohl für die quantitative Oxydation des Chroms als auch für die Zersetzung des Persulfats. Bei zu geringer Alkalität (weniger als 0,8 n) verläuft die Oxydation in reinen Cr^{III}-Lösungen nicht quantitativ. Ein Teil des Chroms fällt als Chromhydroxyd aus. Bei Bemessung der zuzusetzenden Menge Alkali muß bedacht werden, daß ein Teil zum Neutralisieren der sauren Salze, zur Hydroxydbildung und zum Binden der beim Persulfatzerfall entstehenden Schwefelsäure verbraucht wird. Man verwendet zweckmäßig soviel NaOH, als zur Bildung einer 2 n NaOH-Lösung notwendig ist. Die Menge an Natronlauge und Ammonium-

persulfat muß auf jedem Fall sowohl bei den Proben als auch bei Aufstellung der Eichkurve stets dieselbe sein, da durch zunehmenden Gehalt an diesen Salzen die Farbintensität abnimmt. Entgegen dem Befund von SANDELL[6], wonach 5% Natriumsulfat keinerlei Einfluß auf die Farbstärke ausüben, konnten bei Zusatz dieser Menge zu 10 μg Cr^{VI} nur noch 8,9 μg Cr colorimetrisch erfaßt werden. Um die Fehler zu vermeiden, werden die Eichlösungen sowie die salzsaure Probelösung auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft und hierauf mit stets derselben Menge Ammoniumpersulfat und Natronlauge versetzt. Zur vollständigen Oxydation und insbesondere zur Zerstörung des Oxydationsmittels muß nunmehr der Inhalt der Schale wiederum auf dem Wasserbad bis nahezu oder ganz zur Trockne eingedampft werden. Nach Aufnehmen des Rückstandes mit Wasser läßt man die Schale vor allem bei Anwesenheit größerer Gehalte von Begleitelementen weiter nahezu 1 Std auf dem lebhaft siedenden Wasserbad. Dadurch wird der Niederschlag feinflockig. Versuche, bei denen die wäßrige Lösung bei Analysen synthetischer Heuaschen kürzere Zeit (10 min) auf dem Wasserbad war, zeigten, daß stets etwas zu wenig Chrom gefunden wurde. In diesen Schalen waren noch einige salzartige Bestandteile, welche die restliche Menge Chrom eingeschlossen hatten.

Auch unter Berücksichtigung all der oben angeführten Punkte wurden stets noch etwas zu niedrige und unterschiedliche Werte gefunden. Die Oxydation von Cr^{III} zu Cr^{VI} erfolgt quantitativ, was für größere Cr^{III}-Gehalte leicht durch Photometrieren der oxydierten alkalischen Lösung bei 420 mμ nachgeprüft werden kann. Zur Erklärung der Fehler mußte daran gedacht werden, daß ebenso wie bei der Oxydation mittels Wasserstoffperoxyd in alkalischer Lösung geringe Mengen Peroxyde gebildet werden. Diese Mengen sind hier allerdings so gering, daß der eingedampfte Ammoniumpersulfat-Natronlaugerückstand mit Ti^{IV} keine sichtbare Gelbfärbung mehr von Peroxytitanylschwefelsäure gibt. Doch wurde beobachtet, daß die Chromatlösung intensiver gefärbt wird, wenn man sie unmittelbar nach dem Ansäuern mit Diphenylcarbazid versetzt, als wenn man sie längere Zeit stehen läßt und dann erst Diphenylcarbazid zufügt. Hieraus wurde geschlossen, daß Cr^{VI} an den Farbkomplex ziemlich stabil gebunden ist und insbesondere von kleineren Mengen Wasserstoffperoxyd nicht reduziert wird. Folgende Versuche zeigen die Richtigkeit dieser Erklärung:

Man gab zu 10 μg Cr^{VI} wechselnde Gehalte von 1%igem Wasserstoffperoxyd, machte hierauf 0,2 n schwefelsauer und versetzte mit Diphenylcarbazid. Parallelversuche wichen von diesen Versuchen nur insofern ab, als 1%iges Wasserstoffperoxyd erst nach Anfärben zugegeben wurde. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die niedrigste angewandte Menge an Wasserstoffperoxyd (1 Tropfen) im Verhältnis zu der, die bei den unten beschriebenen Methoden mittels Ammoniumpersulfat bzw. Wasserstoffperoxyd in alkalischer Lösung entsteht, relativ groß ist. Durch

Zusatz von Titanylsulfat zu der 1 TropfenWasserstoffperoxyd enthaltenden Lösung erhält man eine intensiv gelb gefärbte Lösung (Tab. 1).

Tabelle 1.

Einfluß der Zugabe an Wasserstoffperoxyd vor und nach Ansäuern; die Lösungen wurden bis zur Messung im Dunkeln aufbewahrt.

Versuch Nr.	Angewandt µg Cr	Zugabe an H_2O_2, 1%ig	Gefunden µg Chrom nach: 5 min	30 min	1 Std	4 Std	21 Std
1	10,0	1 Tr.	2,4	2,1	2,0	1,9	0
(H_2O_2	10,0	1 ml	1,9	1,6	1,5	1,3	0
vor	10,0	5 ml	0	0	0	0	0
Anfärben)	10,0	10 ml	0	0	0	0	0
	10,0	20 ml	0	0	0	0	0
2	10,0	1 Tr.	10,0	10,0	9,9	9,4	7,2
(H_2O_2	10,0	1 ml	10,0	10,0	9,9	9,2	6,9
nach	10,0	5 ml	10,0	9,9	9,9	9,0	6,4
Anfärben)	10,0	10 ml	10,0	9,9	9,8	8,8	5,9
	10,0	20 ml	10,0	9,9	9,7	8,5	5,3

Wie man aus der Tabelle ersehen kann, wird bei Anwesenheit von Wasserstoffperoxyd Cr^{VI} zu Cr^{III} dann reduziert, wenn das Anfärben so ausgeführt wird, wie dies bisher in der Literatur angegeben ist. Aus diesem Grund werden stets zu niedrige und wechselnde Gehalte von diesem Element gefunden. Wird jedoch nach Neutralisieren der Lösung sofort Diphenylcarbazid zugegeben und hierauf erst angesäuert, so wird Cr^{VI} so fest an das Reagens gebunden, daß selbst größere Mengen freigewordenes Wasserstoffperoxyd keine Reduktion zu Cr^{III} mehr bewirken können. Ferner ersieht man aus Versuch 2, daß bei Anwesenheit von viel Wasserstoffperoxyd die Farbintensität etwas schneller abnimmt. Dies rührt wiederum nicht davon her, daß das im Farbenkomplex vorhandene Cr^{VI} Reduktion erleidet, sondern, daß der gesamte Farbkomplex oxydiert wird. Die Lösung wird stets bei Anwesenheit irgendwelcher Oxydationsmittel nach gewisser Zeit gelb gefärbt.

Unter Berücksichtigung der obigen Befunde erzielt man außer mit Persulfat auch mittels Wasserstoffperoxyd in alkalischer Lösung sehr gute Ergebnisse (siehe Tab. 3 und 4, S. 87 bzw. 88). Dabei wird diese Analyse genau so wie die mit Ammoniumpersulfat ausgeführt.

Da die Chromdiphenylcarbazidfarbe lichtempfindlich ist, wurde versucht, die Abnahme der Farbintensität bei verschiedenen Aufbewahrungen (im Dunkeln, bei gedämpftem Tageslicht, bei Tageslicht und bei Sonnenlicht), sowie nach verschiedenen Zeitabständen zu verfolgen. Ferner sollte untersucht werden, wie lange die angefärbte Lösung bis zur Messung aufbewahrt werden kann. Cr^{III} wurde nach den unten beschriebenen Vorschriften oxydiert und bestimmt. Als Vergleich werden die Werte angegeben, die sich in saurer Lösung durch Oxydation mittels

Persulfat unter Zusatz von Silber-Ionen[5] und durch Anfärben einer reinen Cr^{VI}-Lösung ergaben (Tab. 2).

Tabelle 2.

Abnahme der Farbintensität nach verschiedenen Zeitabständen und Aufbewahrungen bei Anwendung von 10 μg Chrom.

Methoden der Cr-Bestimmung	Aufbewahrung des Chromdiphenylcarbazids	Angewandt μg Cr	Zeit der Messung nach Anfärben bzw. gefunden μg Cr			
			30 min μg	1 Std μg	2 Std μg	5 Std μg
$S_2O_8^{2-}$ + NaOH	im Dunkeln	10,0	10,0	10,0	9,8	9,3
	bei gedämpftem Tageslicht	10,0	10,0	9,9	9,7	9,0
	bei Tageslicht	10,0	9,2	8,7	7,6	6,0
	bei Sonnenlicht	10,0	7,3	6,3		
H_2O_2 + NaOH	im Dunkeln	10,0	10,0	10,0	9,8	9,2
	bei gedämpftem Tageslicht	10,0	10,0	10,0	9,6	9,1
	bei Tageslicht	10,0	9,3	8,8	7,7	6,0
	bei Sonnenlicht	10,0	7,2	6,1		
$S_2O_8^{2-}$ + H^+ + Ag^+	im Dunkeln	10,0	9,8	9,6	9,2	7,3
	bei Tageslicht	10,0	Lösung verblaßt schnell und wird trüb			
Cr^{VI}-Lösung	im Dunkeln	10,0	10,0	10,0	9,8	9,2
	bei Tageslicht	10,0	9,3	8,6	7,7	5,9

Wie man aus Tab. 2 ersieht, ist es sehr wesentlich, die angefärbte Lösung bis zur Messung bei gedämpftem Tageslicht bzw. noch besser im Dunkeln aufzubewahren. Durch Tageslicht und insbesondere Sonnenlicht verblaßt Chromdiphenylcarbazid relativ schnell. Die Abschwächung der Farbintensität bei der Oxydation von Cr^{III} mit Persulfat bzw. Wasserstoffperoxyd in alkalischer Lösung ist dieselbe wie die mit reinen Cr^{VI}-Lösungen. Die Färbung der Lösung, die durch Oxydation von Cr^{III} in saurer Lösung mittels Persulfat unter Zusatz von Silbernitrat erhalten wurde, verblaßt wesentlich rascher und dies insbesondere bei Tageslicht. Auf Grund des obigen Befundes kann man fernerhin die angefärbten Lösungen, die mittels der unten beschriebenen Methoden erhalten werden, bedenkenlos etwa 1 Std im Dunkeln aufbewahren.

Kleinere Gehalte an Mangan stören die Analyse mit Ammoniumpersulfat in alkalischer Lösung nicht, da die Zersetzung des Persulfats in der relativ stark alkalischen Lösung rascher vor sich geht als die Oxydation von Mangan zu Mn^{VII}. Bei schwächer alkalischen Lösungen und bei Anwesenheit relativ großer Mangangehalte wird ein geringer Teil des anwesenden Mangans zu Mn^{VII} oxydiert, wobei nach vollständigem Eindampfen der mit Persulfat und Natronlauge versetzten Lösung zum größten Teil Manganat entsteht. Nach Aufnehmen mit Wasser und Zusatz weniger Tropfen Alkohol wird in der Kälte Mn^{VII}

sofort zu Mn^{VI} reduziert. In der Hitze geht die Reduktion weiter zu Mn^{IV}. Dieses wird hierauf zusammen mit den anderen Hydroxyden durch Filtration von der Lösung getrennt. Bei der Methode mit Wasserstoffperoxyd ist es nicht erforderlich, daß Alkohol zugesetzt wird, da hierbei das Mangan als $MnO(OH)_2$ ausgefällt wird. Größere Gehalte an Molybdän[7] (mehr als die etwa 300fache im Verhältnis zu Chrom) geben eine ähnliche, jedoch wesentlich weniger empfindliche Färbung wie Chrom. Diese Störung kann dadurch ausgeschaltet werden, daß Molybdän bei Anwesenheit von Eisen zuvor in der salzsauren Lösung als Rhodanidkomplex mit Äther extrahiert wird. Auch Vanadin[8], das ebenfalls mit Chrom in Lösung bleibt, stört die Bestimmung. Eine Abtrennung erübrigt sich dann, wenn der Gehalt an V_2O_3 den an Cr_2O_3 nicht überschreitet. In diesem Fall läßt man die angefärbte Lösung vor der Messung noch 10—15 min stehen. Nach Ablauf dieser Zeitspanne verblaßt die Vanadindiphenylcarbazidfarbe vollständig. Ist der Vanadingehalt jedoch zu groß, so muß dieses Element abgetrennt werden. Dies kann mittels 8-Oxychinolin aus der schwach salzsauren Lösung (p_H 4,0) ausgeführt werden. Den sich dabei bildenden Vanadin-8-Oxychinolinkomplex sowie den Überschuß des Reagenses entfernt man mit Chloroform.

Glas- und Porzellangeräte dürfen nicht mit Chromschwefelsäure gereinigt werden, da trotz sorgfältigstem Spülen mit Wasser noch Chromspuren vorhanden sein können.

A. Ausführung der Chrombestimmung.

Reagenzien: Für die Analysen ist es gewöhnlich nicht erforderlich, bidestilliertes Wasser zu verwenden. Im Eindampfrückstand von 1 *l* destill. Wasser konnte keine Spur Chrom nachgewiesen werden.

1. Natronlaugehaltige Waschlösung: Etwa 5 ml 2 n Natronlauge gibt man zu 500 ml Wasser;

2. Diphenylcarbazidlösung: 0,25%ig in einer 1:1-Mischung von Aceton und Wasser. Da die Lösung beim Stehen oxydiert bzw. bräunlich wird, muß sie täglich frisch bereitet werden.

3. Standardlösung: 0,9602 g Kaliumchromsulfat [$KCr(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$] wird im 1000 ml-Meßkolben mit Wasser gelöst und hiermit bis zur Marke aufgefüllt. 1 ml enthält 100 μg Cr. Von dieser Lösung pipettiert man 10 ml in einen 1000 ml-Meßkolben und füllt mit Wasser bis zur Marke auf (1 ml entspricht dann 1 μg Cr).

Außerdem werden benötigt: 2 n Natronlauge, 2 n Schwefelsäure, 10%ige Ammoniumpersulfatlösung, 30%iges Wasserstoffperoxyd, 0,1%ige Lösung von Phenolphthalein in Aceton.

Bestimmung: Einen aliquoten Teil der salzsauren Lösung, in der bis zu 20 μg Chrom enthalten sind, pipettiert man in eine Porzellanschale. Sehr zu empfehlen sind hierfür Veraschungsschalen nach Neubauer. Die Lösung wird auf dem Wasserbad bis zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit 1 ml 10%iger Ammoniumpersulfatlösung oder mit 1—2 ml 30%igem Wasserstoffperoxyd benetzt und mit 10 ml 2 n Natronlauge versetzt. Dann zerkleinert man den Rückstand etwas mittels eines Glasstabes, dampft erneut bis zur Trockne ab und gibt 50 ml Wasser hinzu. Sollte die Lösung durch Mangan grün gefärbt sein (was bei An-

wendung von H_2O_2 nie der Fall ist), so versetzt man mit einigen Tropfen Äthylalkohol. Unter gelegentlichem Rühren läßt man die Schale etwa 1 Std auf dem lebhaft siedenden Wasserbad stehen. Hierauf wird die Lösung durch ein mit heißer, natronlaugehaltiger Waschlösung gewaschenes Filter in ein 100 ml fassendes Erlenmeyer-Kölbchen filtriert; Schale, Filter und Filterrückstand werden mit heißer Waschlösung ausgewaschen. Das Filtrat wird mit 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung und hierauf mit soviel 2 n Schwefelsäure versetzt, daß die rote Farbe des Phenolphthaleins eben verschwindet. Nach sofortiger Zugabe von 2 ml 0,25%iger Diphenylcarbazidlösung und 5 ml 2 n Schwefelsäure schüttelt man die Lösung etwas um. Dadurch wird der Hauptteil des in der Lösung befindlichen Kohlendioxyds entfernt, das andernfalls die Messung infolge Bläschenbildung an der Küvettenwand stört. Schließlich gießt man die angefärbte Lösung in ein 50 ml fassendes Meßkölbchen, füllt mit Wasser bis zur Marke auf, durchmischt und mißt die Farbintensität der Lösung in einer 2 cm-Küvette bei 540 mμ.

Zur Aufstellung der Eichkurve dient die obige Standardlösung, bei der 1 ml 1 μg Chrom entspricht. Von der Lösung werden 1, 3, 6, 10, 15 und 20 ml entnommen, die nach der Arbeitsvorschrift behandelt werden. Wie durch Versuche festgestellt wurde, ist in der Natronlauge stets eine geringe Menge Chrom enthalten. Diese Fehlerquelle wird ausgeschaltet, wenn man bei Durchführung der Analyse und Aufstellung der Eichkurve genau die gleichen Bedingungen einhält.

B. Prüfung der Methode an einer synthetischen Lösung der gewöhnlichsten Mineralbestandteile eines Heues[4].

Man bereitete eine Lösung, die im Liter 9,4 g Calciumchlorid ($CaCl_2 \cdot 6\,H_2O$), 6,6 g Kaliumchlorid, 3,7 g Magnesiumsulfat ($MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$), 2,3 g Monokaliumphosphat, 0,38 g Natriumchlorid, 0,14 g Eisen(III)-chlorid) $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$), 0,19 g

Tabelle 3. *Aufstellung der Eichkurve nach obiger Ammoniumpersulfat- und Wasserstoffperoxydmethode bei Anwendung einer 2 cm-Küvette und einer Wellenlänge von 540 mμ.* Die Lösungen wurden mit einem Zeiss-Spektralphotometer gemessen.

Angewandt μg Cr^{III}	Durchlässigkeit in Prozenten	
	$S_2O_8^{2-}$ + NaOH	H_2O_2 + NaOH
1	93,5	93,4
1	93,4	93,3
3	84,2	84,2
3	84,2	84,3
6	71,1	70,9
6	71,0	70,8
10	56,1	56,0
10	56,1	56,2
15	42,8	42,9
15	42,9	43,0
20	32,8	33,0
20	33,0	32,9

Aluminiumchlorid ($AlCl_3 \cdot 6\,H_2O$) und 0,06 g Mangan(II)-sulfat ($MnSO_4 \cdot 4\,H_2O$) nebst 40 ml konz. Salzsäure enthielt. Dies entspricht einem Heu mit 2,5% K_2O, 1,2% CaO, 0,6% P_2O_5, 0,3% MgO, 0,1% Na_2O, 0,02% Fe_2O_3, 0,02% Al_2O_3 und 0,01% MnO.

Wie man aus Tab. 3 ersehen kann, stimmen die 2 Eichkurven sehr gut überein. Die in Tab. 4 gefundenen Werte sind durchschnittlich um 0,66 μg höher als die zugesetzte Menge, d. h. daß dies derjenige Gehalt ist, der in 25 ml der synthetischen Heulösung trotz Anwendung von p.a.-Chemikalien enthalten ist.

Tabelle 4. *Prüfung der Methode an einer synthetischen Heulösung.* Hierzu wurden zu jeweils 25 ml der Heulösung die nachstehend angegebenen Mengen Cr^{III} zugesetzt.

Angewandt μg Cr^{III}	Gefunden μg Cr	
	$S_2O_8^{2-}$ + NaOH	H_2O_2 + NaOH
1	1,8	1,7
3	3,7	3,6
6	6,6	6,8
10	10,5	10,7
15	15,6	15,8
20	20,5	20,6

Bei Anwesenheit größerer Gehalte an oxydierbaren Fremdelementen ist die Methode mittels Wasserstoffperoxyd insofern vorzuziehen, als die Erhöhung des Ammoniumpersulfatzusatzes auch die Zugabe größerer Laugemengen erfordert, wodurch sich der Salzgehalt der Lösung in unerwünschter Weise vermehrt. Andererseits kann Wasserstoffperoxyd in jeder beliebigen Menge zugesetzt werden.

Literatur.

[1] Cazeneuve, A.: Bull. Soc. chim. Paris (3.) **23**, 701 (1900); **25**, 761 (1901); vgl. diese Z. **41**, 568 (1902). — [2] Hansen, A.: diese Z. **134**, 427 (1951/52). — [3] Lacroix, S., und M. Labalade: Anal. chim. Acta **3**, 262 (1949); vgl. diese Z. **131**, 213 (1950). — [4] Nydahl, F.: diese Z. **116**, 315 (1939). — [5] Oelschläger, W.: diese Z. **144**, 27 (1955). — [6] Sandell, E. B.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **8**, 336 (1936); vgl. diese Z. **114**, 59 (1938). — [7] Sandell, E. B.: Colorimetric Determination of Traces of Metals, S. 192 (1944). — [8] Urone, P. F., and H. K. Anders: Analyt. Chemistry **22**, 1317 (1950); vgl. diese Z. **135**, 320 (1952).

Dr. W. Oelschläger, Stuttgart-Hohenheim,
Inst. f. Tierernährungslehre d. landwirtschaftlichen Hochschule.

Department of Chemistry, Andhra University, Waltair (South-India).

Reaction between Mercuric Chloride and Ascorbic Acid. Estimation of Ascorbic Acid.

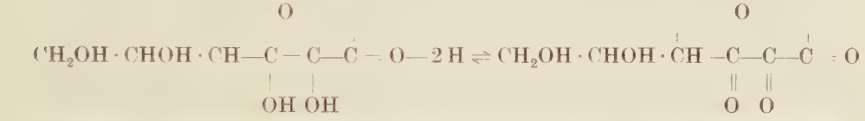
By

S. V. Suryanarayana Rao, U. Veereswara Rao, and G. Gopala Rao.

(Received December 17th, 1954.)

Ever since its discovery and isolation in the pure state by Szent-Györgyi, ascorbic acid (Vit. C) has been a substance of absorbing interest both to chemists and biochemists alike. The most fundamental

chemical property of ascorbic acid is its powerful reducing action. It reduces readily iodine, iodate, permanganate, ferricyanide, vanadate, complex heteropoly molybdic and tungstic acids, silver salts, gold salts, mercuric salts, ferric salts etc. Ascorbic acid also reduces various dyes which are often used as oxidation-reduction indicators such as 2,6-dichlorophenol indophenol, methylene blue, thionine etc. When ascorbic acid is oxidised in dilute acid solution by a reagent like iodine, the first product of the reaction is dehydroascorbic acid which can be quantitatively converted back into ascorbic acid by a suitable reducing agent like hydrogen sulfide. Dehydroascorbic acid may be regarded as having been produced from ascorbic acid by the loss of two hydrogen atoms. The reaction with iodine may be represented as



In alkaline solutions, especially or on long standing dehydroascorbic acid undergoes further oxidation (passing through a number of intermediate stages) to oxalic acid. These latter reactions of dehydroascorbic acid are irreversible. Methods have been developed for the volumetric estimation of ascorbic acid making use of iodine, very dilute permanganate[2] and iodate[1]. With the two latter reagents starch-potassium iodide indicator has been used. The reactions of ascorbic acid with the heteropoly molybdic and tungstic acids have been used for the colorimetric determination of ascorbic acid. Among the heteropoly acids used are phosphotungstic acid, phosphomolybdic acid, arsenotungstic, phosphomolybdotungstic, arsenotungsto-molybdic, silicomolybdic acid and germanomolybdic acid. The reduction of ferric salts by ascorbic acid has been used by SCHULEK and FLODERER[7] for the colorimetric estimation of ascorbic acid. The method consists in the quantitative reduction of Fe^{+++}- to Fe^{++}-ions and the photometric determination of the resulting ferrous ions by means of the α,α'-dipyridyl complex.

PITTARELLI and PITTARELLI[3] have found that the hydrochloric acid formed during the reaction of mercuric chloride with ascorbic acid can be used to measure the progress of the reaction. RENATO and FEDELE[5] state that the reaction

$$2\,HgCl_2 + C_6H_8O_6 \rightarrow C_6H_6O_6 + Hg_2Cl_2 + 2\,HCl. \qquad (1)$$

is complete in thirty six hours at the room temperature. They have employed the conductivity method for studying the kinetics of the reaction and state that the reaction is of the third order. ROSENTHALER[6] prescribed a very drastic procedure for the reduction of mercuric chloride to mercurous chloride by ascorbic acid. His method consists in heating mercuric chloride solution with ascorbic acid in 0.1 N hydrochloric acid

medium at 100° C for four hours. Then decinormal sodium hydroxide solution and 10% sodium nitrate solution are added and the mercurous chloride is separated by filtration through asbestos and washed with 10% sodium nitrate solution. The mercurous chloride is weighed gravimetrically. It appeared to us that it should be possible to achieve the reduction of mercuric chloride even at the room temperature more rapidly than what the above investigations suggest. Ascorbic acid has a sufficiently low oxidation-reduction potential varying from —0.012 volts at p_H 8.67 to +0.326 volts at p_H 1.05 with respect to the normal hydrogen electrode. The mercuric/mercurous potential is +0.91 volts. In view of this, ascorbic acid should be able to reduce mercuric chloride easily. Perhaps the hydrogen ions derived from the hydrochloric acid liberated in the reaction (equation I) inhibit the reduction so that it appears to be slow in reaching completion. If a suitable buffer is present in the system, to neutralise the hydrochloric acid liberated, the reaction will go to completion more quickly than has been hitherto observed. In the present investigation, we have therefore studied the effect of varying the hydrogen ion concentration. During the preliminary experiments, it was noticed that the mercurous chloride precipitate turned grey or black due to the formation of metallic mercury. This is possibly due to the mercurous chloride first formed being further reduced to metallic mercury. To ascertain the conditions under which this further reduction occurs, a suspension of mercurous chloride was freshly prepared by the method recommended by Ramacharlu and Gopala Rao[4]. 10 ml. of this suspension is treated with 10 ml. of 0.002 M ascorbic acid in media of varying hydrogen ion concentration making use of McIlvaine buffers. The results are tabulated below.

Table 1.

Reduction of mercurous chloride by ascorbic acid.

McIlvaine buffers p_H	Observation
2·0	No reduction even after 24 hours.
3·0	No darkening of the mercurous chloride.
4·0	Progressive darkening of the mercurous chloride after 10 minutes.
6·0	The mercurous chloride turns black in one minute.
7·0	The mercurous chloride turns black immediately.
8·0	The mercurous chloride turns black immediately.

From the above results, it can be concluded that if mercuric chloride is taken in relatively lower concentration than ascorbic acid, the ascorbic acid not only reduces mercuric chloride to the mercurous chloride but carries the reduction further to the metallic mercury stage, if the p_H of the solution is kept at 4 and above. Below this p_H, there is no risk of the mercurous chloride being reduced to metallic mercury by ascorbic

acid. Even if there is the slightest excess of the ascorbic acid over the mercuric chloride, there is the danger of the reduction proceeding to the mercury stage, when the p_H of the solution is 4 and above. On the other hand, we found that even at p_H 8, there is no mercury formation, if the mercuric chloride is taken far in excess of the ascorbic acid. Hence experiments have been carried out to see if ascorbic acid can be quantitatively estimated through its reaction with excess of mercuric chloride at controlled conditions of p_H.

Experimental.

The mercuric chloride employed in our experiments is Merck's extra pure quality material. A 0.01 M solution was made by weighing the required quantity of the salt and dissolving in triple distilled water. The ascorbic acid used in this investigation is the synthetic crystalline vitamin C manufactured by the Hoffmann-La Roche Company Ltd., Basle, Switzerland. A solution of the requisite strength was prepared by dissolving a weighed quantity of the substance in triple distilled water. This precaution is necessary in view of the fact that the autoxidation of ascorbic acid solutions is markedly catalysed by traces of copper ions. The solution was standardized with a standard solution of 0.01 N potassium permanganate according to the method of Murthy and Viswanadham[2] or with a 0.01 N solution of potassium iodate according to the method of Ballentine[1]. Sodium acetate-acetic acid buffers (3.8 p_H to 4.98 p_H) of Walpole and citric acid-disodium phosphate buffers (2.21 to 8.0 p_H) of McIlvaine have been used. The experimental procedure adopted is as follows.

To 10 ml. of the buffer mixture taken in a centrifuge tube are added 10 ml. of 0.01 M mercuric chloride solution and 5 ml. of freshly prepared ascorbic acid (0.002 M to 0.001 M). After allowing the reaction to proceed for a period varying from 30 min to 90 min., 2 ml. of 2 N barium chloride solution is added to facilitate the complete coagulation (settling) of the precipitate. Then the supernatant liquid is drawn off with the help of a fine capillary tube applying mild suction. The precipitate is washed twice with triple distilled water in this way. Then the precipitate was treated with a known excess of say 15 ml. of 0.01 N iodine solution containing excess of potassium iodide. The iodine oxidises mercurous chloride to mercuric chloride which dissolves in excess of potassium iodide. The unreacted iodine is then estimated by titrating with standard thiosulphate. From this, the amount of iodine reacted with the mercurous chloride is known and consequently the amount of ascorbic acid taken is estimated. The results are given below.

Table 2. *Estimation of ascorbic acid with mercuric chloride.*
10 ml. of Walpole buffer mixture + 10 ml. of 0.01 N mercuric chloride solution + 5 ml. of ascorbic acid solution.

p_H	Amount of ascorbic acid taken in mg.	Amount of ascorbic acid found in mg.		
		30 min.	60 min.	90 min.
4.6	3.887	3.852	3.852	3.852
5.0	5.170	5.123	5.123	5.123
5.7	4.317	4.306	4.306	4.306

From the above results, it is seen that the reaction is complete within 30 minutes. Similar results have been obtained with the McIlvaine buffers (T. 3, P. 92).

Acidities corresponding to a p_H lower than p_H 2 progressively inhibit the reaction. Having ascertained that the reaction between ascorbic acid and mercuric chloride reaches quantitative completion within

Table 3.

20 ml. of McIlvaine buffer + 10 ml. 0.01 M. mercuric chloride + 10 ml. of ascorbic acid solution.

p_H	Amount of ascorbic acid taken in mg.	Amount of ascorbic acid found in mg.
2.0	1.78	1.74
4.0	1.78	1,74
6.0	1.78	1.74
8.0	1.78	1.74

Table 4.

20 ml. of McIlvaine buffer + 10 ml. of 0.01 M. mercuric chloride + 10 ml. of ascorbic acid.

Ascorbic acid taken in mg.	Ascorbic found in mg.
2.080	2.076
7.040	7.020
1.840	1.830
3.536	3.522

30 minutes at a controlled p_H varying from 2.0 to 8.0, yielding mercurous chloride, we have carried out several estimations of ascorbic acid through its reaction with excess of mercuric chloride at p_H 4.0. Some typical results are given in Table 4.

Summary.

1. The conditions for the quantitative reduction of mercuric chloride to mercurous chloride by ascorbic acid have been improved over those described in the literature. The new procedure requires only 30 minutes for quantitative completion as compared with 36 hours previously prescribed.

2. A simple technique has been evolved for the estimation of ascorbic acid through its reaction with mercuric chloride.

References.

[1] Ballentine, R.: Ind. Engng. Chem. Anal. Edit. **13**, 89 (1941). — [2] Murthy, K. S., and C. R. Viswanadham: Proc. Nat. Inst. Sci. India **10**, 217 (1944). — [3] Pittarelli, E., and M. Pittarelli: Biochim. Terap. sperim. **22**, 100 (1938). — [4] Ramacharlu, P. T., and G. Gopala Rao: Proc. Nat. Inst. Sci. India **8**, 383 (1942). — [5] Indovina, R., and F. Manfroi: Gazz. Chim. ital. **69**, 117 (1939). — [6] Rosenthaler, L.: Z. Vitaminforsch. **9**, 342 (1939). — [7] Schulek, E., and I. Floderer: Angew. Chem. **52**, 615 (1939).

Prof. G. Gopala Rao, D. Sc., Head of the Department of Chemistry, Andhra University, Navroji Road, Visakhapatnam-2 (India).

Department of Chemistry, University of Allahabad, Allahabad (India).

Complex Citrates of Metals in Inorganic Analysis.

Part. II:

Separation and estimation of silver and lead in a mixture.

By

ANIL K. MUKHERJI and ARUN K. DEY.

(Received December 18th, 1954.)

In part I of the series[2], we have described the use of Sodium citrateas a reagent in the qualitative analysis of silver, lead and mercurous ions on a macro-scale. It has been reported by us that all the three metallic ions yield soluble complex citrates when treated with an excess of sodium citrate. We have also reported in the same publication, that from the solution of the complex citrates, silver and mercurous chlorides can be precipitated by the addition of a soluble chloride or hydrochloric acid, whereas lead chloride does not precipitate in the presence of excess of citrate ions. Thus, there is a difference in the stabilities of the complexes formed between silver, mercurous and lead ions and citrate ion, towards chloride. It must be clearly mentioned that this observation does not throw light on the instability constants of the complex ions for which separate experiments are being planned.

The precipitation of insoluble chlorides of silver and mercurous and the non-precipitation of lead chloride in presence of citrate ions, is evidently due to the greater insolubility of the chlorides of the former two metals, as compared to lead chloride. The solubility products of the three chlorides at ordinary laboratory temperature is given below:

$$[Ag^+]\ [Cl^-] = 1.7 \times 10^{-10} \quad (1)$$
$$[Hg^+]\ [Cl^-] = 1.1 \times 10^{-18} \quad (1)$$
$$[Pb^{++}]\ [Cl^-]^2 = 2.4 \times 10^{-5} \quad (3)$$

This difference in the behaviour of the complexes towards a soluble chloride has now been taken advantage of, in the quantitative separation and estimation of silver and lead, when present together in a solution. This separation, by the so far recorded methods, present difficulties, since in the estimation of silver as chloride[5], lead is known to interfere; while in the estimation of lead as sulphate[4] the presence of silver ions is undesirable. Also lead in presence of silver cannot be estimated as chromate or as molybdate. Thus it is evident that a new method for the quantitative determination of silver and lead would be welcome.

The procedure involving the separation after complex formation with citrate is described in the following paragraphs along with the results obtained by us.

Experimental.

Solutions of lead nitrate and silver nitrate were prepared using reagent grade chemicals and standardised carefully by the usual methods.

A 30% solution of sodium citrate was also prepared. All other reagents used were of extra pure grade. For the estimation, gravimetric methods were adopted to determine silver as chloride and lead as chromate. In the case of lead the sulphate method could not be adopted because we have observed earlier[2] that lead sulphate dissolves in sodium citrate, and, moreover, because lead chromate is more insoluble than the sulphate.

The solubility products being:

$$[Pb^{++}]\,[SO_4^{--}] = 2.25 \times 10^{-8} \quad (1)$$
$$[Pb^{++}]\,[CrO_4^{--}] = 1.8 \times 10^{-14} \quad (1)$$

In the first set of experiments it was seen whether silver chloride can be estimated accurately in the presence of citrate ion, i.e., to examine whether the whole of the silver precipitates out from the complex argentocitrate. Hence in a known volume of the solution, silver chloride was estimated (i) in the absence and (ii) in the presence of excess of sodium citrate. In (ii) the amount of citrate added was such that the whole of the silver passed in the form of the complex, i.e., the precipitated silver citrate redissolved. The following table 1 shows the experimental results.

Table 1.

	Silver taken as AgCl gm.	Silver found as AgCl	
		When no citrate was added gm.	When excess of citrate was added gm.
1.	0.3665	0.3663	0.3666
2.	0.3580	0.3582	0.3582
3.	0.2932	0.2932	0.2930
4.	0.2864	0.2861	0.2862
5.	0.1852	0.1852	0.1850
6.	0.1466	0.1467	0.1464
7.	0.1432	0.1430	0.1432
8.	0.0733	0.0735	0.0731

In another set of experiments, in different volumes of lead nitrate solution, lead chromate was estimated both in the (i) absence and (ii) presence of excess of citrate ions. The results are presented in table 2.

We find from the results in tables 1 and 2 that the complexes formed in both the cases decompose completely with the respective precipitants used.

The method, hence, is suitable for the estimation of silver and lead as chloride and chromate respectively, when present in solution as their citrate complexes.

Table 2.

	Lead taken as $PbCrO_4$ gm.	Lead found as $PbCrO_4$	
		When no citrate was added gm.	When excess of citrate was added gm.
1.	0.3932	0.3933	0.3930
2.	0.3187	0.3186	0.3186
3.	0.3146	0.3144	0.3145
4.	0.2550	0.2546	0.2548
5.	0.2430	0.2433	0.2433
6.	0.1944	0.1942	0.1942
7.	0.1275	0.1273	0.1276
8.	0.0638	0.0640	0.0636

Now for the determination of silver and lead in a mixture, a number of solutions were prepared by mixing the two solutions in different proportions and the procedure as described below in detail, was adopted for their separation and determination.

To the solution, the sodium citrate solution was added till the precipitated citrates redissolved when about 5 ml. excess of citrate was further added. The solution was diluted to about 100 ml. and to this was added 0.2 n hydrochloric acid dropwise with constant stirring till no further precipitation occurred. It is advisable to avoid the addition of a large excess of hydrochloric acid. We have found by experiments not recorded here, that in order to get better results it is preferable to carry on the precipitation of silver chloride in cold, otherwise the values of silver tend to be a little high. On allowing to settle the precipitate overnight, the silver chloride settled completely and the supernatant liquid was perfectly clear. The supernatant liquid was then poured through a tall type Jena sintered glass crucible of 30 ml. capacity and G 4 porosity. The precipitate was washed with 0.01 n nitric acid and then transferred to the crucible and washing with nitric acid was continued till the precipitate was free from chlorine ions. The crucible with the precipitate was then dried first at 100° C then at 130° C until a constant weight was obtained. The precipitated silver chloride was weighed as AgCl.

The filtrate and washing which contained the lead were combined and it was distinctly acidic due to the presence of nitric acid and hydrochloric acid. A majority of the acid was neutralised by ammonia and then about 5 grams of sodium acetate was added to the solution. The solution was heated to boiling and to it was added a 4 percent solution of potassium chromate dropwise from a burette till the precipitation seemed complete and the supernatant liquid appeared orange. About 10 ml. more of the chromate was added and the mixture boiled for a few minutes to settle the precipitate. The supernatant liquid was poured through a similar G 4 sintered glass crucible and the precipitate was washed with a hot 1% solution of sodium acetate. The precipitate was transferred to the crucible and washed twice with the sodium acetate solution and finally with hot water till the excess chromate was removed. The precipitate was dried at 120 C and weighed as $PbCrO_4$. The results are recorded in the following table 3. It may be noted that mixtures containing various proportions of lead and silver have been taken for analysis by this method

The results given in table 3 show that a satisfactory quantitative separation of silver and lead can be effected by decomposition of the mixture of the complexes of silver and lead citrates, first by a chloride to precipitate the silver chloride, and then by treating the filtrate with

Table 3.

	Composition of the mixture		AgCl found gm.	Percentage error	$PbCrO_4$ found gm.	Percentage error
	AgCl gm.	$PbCrO_4$ gm.				
1.	0.3580	0.3146	0.3580	+0.06	0.3146	—
2.	0.2864	0.1573	0.2866	+0.07	0.1571	-0.13
3.	0.2315	0.1944	0.2319	+0.17	0.1940	—0.21
4.	0.1852	0.2550	0.1849	—0.16	0.2544	—0.23
5.	0.0733	0.2550	0.0735	+0.27	0.2557	+0.27
6.	0.0463	0.2430	0.0464	+0.22	0.2436	+0.25
7.	0.0358	0.0637	0.0359	+0.28	0.0639	+0.31
8.	0.2864	0.2430	0.2860	—0.14	0.2436	+0.25
9.	0.2315	0.1275	0.2310	+0.21	0.1272	—0.24
10.	0.0463	0.0637	0.0462	—0.22	0.0639	—0.31

potassium chromate when lead chromate precipitates out. Thus the method described here is suitable for the separation and estimation of lead and silver in a mixture and the experimental error in every case lies within permissible limits.

Summary.

A new method has been described for the quantitative separation of silver and lead in a solution. The method consists of adding an excess of sodium citrate solution to the solution of the mixture, when the insoluble citrates of silver and lead which at first precipitate out, redissolve due to the formation of complex citrates. By the addition of hydrochlorid acid to the solution, only silver chloride precipitates out and may be estimated gravimetrically. In the filtrate lead may be estimated gravimetrically as lead chromate. The method described here is quite reliable, as the results obtained by the analysis of a number of mixtures of different compositions have been found to be very satisfactory, the errors lying within permissible limits.

References.

[1] Kolthoff, I. M., and V. A. Stenger: Volumetric Analysis, Vol. I., page 286. New York: Interscience 1942. — [2] Mukherji, A. K., A. K. Sinha and A. K. Dey: Anal. chim. Acta. (In course of publication.) — [3] Vogel, A. I.: Quantitative Inorganic Analysis, Sec. Ed. P. 13. Longmans, London 1951. — [4] Vogel, A. I.: Quantitative Inorganic Analysis, Sec. Ed. P. 421. Longmans, London 1951. — [5] Vogel, A. I.: Quantitative Inorganic Analysis, Sec. Ed. P 423. Longmans, London 1951.

Dr. Arun K. Dey, Department of Chemistry, University of Allahabad, Allahabad (India).

Maßanalytische Kaliumbestimmung.

Von

F. L. Hahn.

(Eingegangen am 20. Dezember 1954.)

Das Tetraphenyloborat-Ion „Kalignost“* kann in acetonisch-wäßriger Lösung unmittelbar mit Silbernitrat und Chromat als Indicator titriert werden: angesichts der überragenden Bedeutung[1, 3, 4, 5], die der Fällung des Kaliums in dieser Form zukommt, möchte ich diese Möglichkeit bekanntgeben, obwohl ich noch nicht über ausgedehnte Versuchsreihen berichten kann (zumal es unsicher ist, wann ich Zeit zur Durchführung von solchen finden werde).

Indicator. 0,5%ige Kaliumchromatlösung, in 50%igem Aceton.

Reagens. 0,05 n Silbernitratlösung in 50%igem Aceton.

Verfahren. Zum Einstellen einer Reagenslösung von Kalignost, wenn man also mit einer gemessenen Menge fällen und den verbleibenden Überschuß in einem Bruchteil der aufgefüllten Fällungslösung zurückmessen will, pipettiert man ein geeignetes Volumen des wäßrigen, mit Aluminiumhydroxyd geklärten und filtrierten Reagenses ab (z. B. 5 ml), setzt die gleiche Menge Aceton und 3 Tropfen Indicatorlösung zu und titriert mit Silbernitratlösung. Es bildet sich eine weißliche Suspension in der die Chromatfarbe völlig verschwunden ist. Sollte sie im Verlauf der Titration einen leicht gelbbraunen Ton annehmen, so gibt man etwas mehr Aceton zu, wodurch die milchige Lösung wieder rein weiß wird. Der Umschlag nach rosa, vergleichbar mit einer schwachen Permanganatfärbung, ist völlig scharf auf einen Tropfen; die Abweichungen bei wiederholten Versuchen liegen im Bereich der unvermeidbaren Meßfehler (0,05 ml).

Kaliumbestimmung. Ich habe bisher nur ohne Zusatz von Aluminiumsalz gefällt, zumal das Filtrieren bei Verwendung der früher von mir beschriebenen Filterstäbchen[2] auch dann keinerlei Schwierigkeit bietet. Ein nützlicher Wink sei gegeben für die Beschickung der Stäbchen mit Asbest, die ihrem Gebrauch vorangeht: Man fülle die Asbestaufschlämmung in einen schmalen Maßzylinder, dann bekommt man immer ein Asbestpolster von gleichmäßiger, geeigneter Stärke. In diesem lasse man die Aufschlämmung kurze Zeit absitzen, so daß eine gewisse Schichtung nach gröberen und feinsten Teilchen entsteht, und dann führe man das Stäbchen bis dicht über den Boden ein. Saugt man nun ab, so setzen sich auf der porösen Unterlage zunächst die gröberen Teilchen an und, in dem Maße wie die Flüssigkeit absinkt, auf diesen feine und immer feinere. Man erhält in dieser Weise ein Polster bester Durchlässigkeit und geringster Porengröße an der Oberfläche. Nach dem Fällen bei 60–70° C und Abkühlen wird aus dem Fällungsgefäß (Philipps-Becher) abgesaugt, mit verdünnter Essigsäure nachgespritzt, und nach dem Absaugen der letzten Waschlösung wird das Stäbchen abgenommen und mittels eines fein ausgezogenen Glasrohres etwas Aceton hineingegeben; beim Einblasen fällt der Asbestbausch sofort ab. Man spült nun das Stäbchen auch auf seiner Außenseite mit Hilfe des gleichen Tropfrohres leicht mit dem Aceton ab. Trotz des Asbestes kann

* Bezugsquelle für „Kalignost“ (Na-Salz): Heyl & Co., Chem. Fabrik, Hildesheim und Berlin-Steglitz.

man das In-Lösung-gehen des Niederschlages ausgezeichnet verfolgen, weil man sieht, wie er von den Kolbenwänden verschwindet. Zu der Acetonlösung gibt man Indicator und titriert mit Silber wie oben beschrieben. Auch hier stimmten Kontrollversuche völlig überein.

Eine Prüfung auf absolute Genauigkeit konnte auf einfachste Weise mit Hilfe folgenden Kunstgriffes durchgeführt werden. 5 ml einer angenähert 0,05 n KCl-Lösung (etwas stärker) wurden unter Chromatzusatz unmittelbar mit der wäßrig-acetonischen Silberlösung titriert. Die dabei zu beobachtenden Erscheinungen sind recht eigenartig. Das Chlorsilber bleibt bis dicht vor Äquivalenz in milchiger Suspension, flockt dann urplötzlich aus und ballt sich derart zusammen, daß die überstehende Lösung völlig klar ist; wenige Tropfen später färbt sich der Niederschlag, nicht die farblose Lösung, gelbbraun an. Für 5 ml Chloridlösung wurden dabei 6,35—6,40—6,30, im Mittel also 6,35 ml Silberlösung verbraucht. Nun wurden 2 ml der gleichen Kaliumchloridlösung mit Kalignost gefällt, am Filterstäbchen filtriert und ausgewaschen und nach Lösen in Aceton und Zusatz von Chromat mit der Silberlösung titriert. Verbraucht wurden bis zu dem hier viel schärfer zu beobachtenden Umschlag nach Rosa 2,55 ml Silberlösung, während sich aus der unmittelbaren Chloridtitration 2,54 ml berechnen.

Literatur.

[1] Flaschka, H., A. Holasek u. A. M. Amin: Arzneimittel-Forsch. **4**, 38 (1954): vgl. diese Z. **144**, 314 (1955). — [2] Hahn, F. L.: Anal. chim. Acta **7**, 438 (1952): vgl. diese Z. **143**, 300 (1954). — [3] Raff, P., u. W. Brotz: diese Z. **133**, 241 (1951). — [4] Rüdorff, W., u. H. Zannier: diese Z. **137**, 1 (1952). — [5] Rüdorff, W., u. H. Zannier: Angew. Chem. **66**, 638 (1954).

Prof. Dr. F. L. Hahn, Laboratorio Control Químico. Durango 283, México 7, D. F., (México).

Aus dem Institut für Ernährungsforschung in Potsdam-Rehbrücke.

Bemerkung zur Bestimmung der Glucose in Gegenwart von Aminosäuren und anderen stickstoffhaltigen Verbindungen.

Von

K. Müller und **K. Täufel.**

(Eingegangen am 20. Dezember 1954.)

Es ist eine bekannte Tatsache, daß die Bestimmung der Zuckerarten durch die in der Untersuchungslösung gleichzeitig vorhandenen Eiweißstoffe und ihre Abbauprodukte gestört werden kann. Bei den zum Zwecke der Entfernung solcher Begleitstoffe herangezogenen präparativen Operationen (Klärungen) bleiben die Aminosäuren im wesentlichen in Lösung. Diese können nun, wie K. Täufel u. H. Iwainsky[4] in Modellversuchen vor einiger Zeit gezeigt haben, bei der reduktometrischen Saccharidbestimmung mit Luff-Schoorlscher Lösung einen

erhöhten Zuckergehalt vortäuschen, ohne daß die Aminosäuren selbst (von den Ausnahmen abgesehen) ein Reduktionsvermögen aufweisen.

Zur Abgrenzung der Reichweite dieser Beobachtungen und zu ihrer ursächlichen Begründung erscheint es von Interesse, die üblichen Verfahren der Zuckerbestimmung daraufhin zu überprüfen, ob und inwieweit hierbei die Gegenwart von Aminosäuren die Ergebnisse beeinflußt. In dieser Richtung untersuchte vor kurzem H. Iwainsky[1] solche Systeme bekannter Zusammensetzung aus Aminosäuren und verschiedenen Pent- und Hexosen gegenüber den Lösungen nach Fehling und nach Barfoed, ferner unter den Bedingungen der Arbeitsweise nach Hagedorn-Jensen sowie derjenigen mit *Anthron*. Hier sei berichtet über die Ergebnisse von Versuchen mit der Cer(IV)-sulfatmethode nach Miller-van Slyke[3] sowie mit derjenigen der Aldosenbestimmung nach Willstätter-Schudel in der Modifikation von U. Lippold[2].

Experimenteller Teil.

1. Beobachtungen an Gemischen aus Glucose und Aminosäuren und anderen stickstoffhaltigen Substanzen bei der Mikrozuckerbestimmung mit Cer(IV)-sulfat.

Zur Anwendung gelangten folgende Verbindungen: Glykokoll, dl-Alanin, dl-Isoleucin, dl-Tyrosin, l-Cystin sowie p-Aminobenzoesäure, Nicotinsäureamid und Glucosamin. Untersucht wurde die Änderung des Reduktionswertes in Abhängigkeit von der Menge der vorgenannten stickstoffhaltigen Substanzen. Zu jeweils 1 ml Glucoselösung, die 1 μg-Mol ml enthielt, wurden steigende Mengen der Lösungen der obengenannten Verbindungen (1 μg-Mol in 1 ml) gegeben. Die analytische Behandlung erfolgte gemäß den Vorschriften der Arbeitsweise nach Miller-van Slyke; die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. *Art und Menge der zugesetzten Stickstoffsubstanzen in ihrer Auswirkung auf die Mikrozuckerbestimmung mit Cer(IV)-sulfat.*

Zugesetzte Menge in ml der Stickstoffsubstanzen	Ermittelte Glucosemenge, angegeben in μg.								
	0	1	1,5	2	2,5	3	4	5	6
Glykokoll	177	179	—	179	—	179	179	179	178
dl-Alanin	176	176		174	—	174	176	177	176
dl-Isoleucin	177	178	—	176	—	179	176	—	—
dl-Tyrosin	179	170	166	160	168	—	—	—	—
l-Cystin*	177	142		156		142	146		
p-Aminobenzoesäure .	—	—		—	—	—	—	—	—
Nicotinsäureamid . .	177	174		175	—	175	175	—	—
Glucosaminhydrochlorid**	178	180		177		181	180		

* Nach Abzug der Eigenreduktion des Cystins.

** Nach Abzug der Eigenreduktion des Glucosaminhydrochlorids; molgleiche Mengen Glucosamin zeigen nach obiger Bestimmungsmethode das gleiche Reduktionsvermögen wie Glucose.

Zu Tab. 1 seien folgende Bemerkungen gemacht. p-Aminobenzoesäure ruft beim Titrieren mit Cer(IV)-sulfatlösung eine Vertiefung der Farbe der grüngelben Lösung hervor, die sich mit erhöhter Zugabe so verstärkt (schmutzigdunkler Farbton), daß der Umschlagspunkt nicht mehr wahrnehmbar ist. Tyrosin beeinträchtigt die Ausführung der Titration ebenfalls erheblich; auch bei einer auf ein Viertel verringerten Konzentration war der Umschlag noch nicht einwandfrei feststellbar.

Die Zugabe von Cystin, das starke Eigenreduktion besitzt, führt zu Werten für die eingebrachte Glucose, die analytisch eindeutig einen Rückgang erkennen lassen, wenn man den Blindwert vom Gesamtreduktionsvermögen abzieht. Welche Ursache dafür in Betracht zu ziehen ist, soll hier nicht erörtert werden. Die anderen der zugesetzten Verbindungen, die Eigenreduktion nicht aufweisen, üben bei der Cer(IV)-methode keinen Einfluß auf den Reduktionswert der Glucose aus.

2. Beobachtungen an Gemischen aus Glucose und Aminosäuren und anderen stickstoffhaltigen Substanzen bei der Methode mit Hypojodit.

Zu jeweils 10 ml Glucoselösung, die 0,1 mg-Mol/10 ml enthielt, wurden steigende Mengen von Lösungen der vorstehend angegebenen Stickstoffsubstanzen (0,1 mg-Mol/ml) gegeben und die Mischungen der Aldosenbestimmung nach U. Lippold unterzogen. Über die Ergebnisse unterrichtet Tab. 2.

Tabelle 2. *Art und Menge der zugesetzten Stickstoffsubstanzen in ihrer Auswirkung auf die Aldosenbestimmung nach der Hypojoditmethode.*

Zugesetzte Menge in ml der Stickstoffsubstanzen	Ermittelte Glucosemenge, angegeben in mg***						
	0	1	2	3	4	5	6
Glykokoll	18,24	18,19	18,65	18,53	18,45	18,72	18,72
dl-Alanin	18,09	18,54	18,72	18,99	19,44	19,62	19,62
dl-Isoleucin	18,09	18,90	19,08	19,26	19,53	19,90	20,25
l-Cystin	17,86	21,70	25,05	27,20	28,00	29,00	—
p-Aminobenzoesäure* . .	18,09	19,53	21,15	22,50	23,94		
Nicotinsäureamid*	18,09	18,25	18,16	17,95	18,09	18,16	17,90
Glucosaminhydrochlorid**	—	—	—	—	—		

* Tyrosin wurde infolge der geringen Löslichkeit in Wasser nicht untersucht; die Lösungen von p-Aminobenzoesäure und Nicotinsäureamid enthielten in 1 ml zugesetzter Lösung wegen ihrer Schwerlöslichkeit nur 0,05 mg-Mol.

** Glucosaminhydrochlorid zeigt für sich allein einen sehr hohen Hypojoditeffekt, der im Vergleich zu molgleichen Glucosemengen mehr als das Doppelte betragen kann.

*** Ohne Abzug der Blindwerte.

Nicotinsäureamid beeinflußt die Glucosewerte nicht. Die nach Tab. 2 in Gegenwart von Glykokoll, Alanin und Isoleucin festgestellten, etwas erhöhten Ergebnisse sind auf den Blindwert dieser Aminosäuren zurückzuführen; es findet also keinerlei die Analyse beeinträchtigende Wechselwirkung zwischen Glucose und diesen Aminosäuren statt.

Zugabe von Cystin und von p-Aminobenzoesäure erhöht die Glucosewerte nur scheinbar: nach Abzug der entsprechenden Blindwerte manifestiert sich im Gegenteil ein Absinken der Glucosewerte (Tab. 3).

Tabelle 3. *Wechselwirkung zwischen Cystin- bzw. p-Aminobenzoesäure und Glucose bei der Aldosenbestimmung nach der Hypojoditmethode.*

Zugesetzte Menge in ml der Stickstoffsubstanzen	Reduktionsvermögen, berechnet als Glucose in mg					
	0	1	2	3	4	5
Glucose + Cystin . . .	17,9	21,7	25,1	27,2	28,0	29,0
Cystin	—	7,2	11,3	17,7	20,3	22,2
Glucose	17,9	14,5	13,8	9,5	7,7	6,8
Glucose + p-Aminobenzoesäure.	18,1	19,5	21,2	22,5	23,9	—
p-Aminobenzoesäure. .	—	2,4	5,5	7,9	10,6	—
Glucose	18,1	17,1	15,7	14,6	13,3	

Auswertung.

Wie die Untersuchungen von K. Täufel u. H. Iwainsky[1] sowie die von H. Iwainsky[1] gezeigt haben, können die Aminosäuren auf Glucose und andere Zucker bei der reduktometrischen Erfassung in unterschiedlicher Weise Einfluß nehmen. Änderungen im Reduktionsvermögen treten danach besonders bei jenen Verfahren auf, bei denen die alkalischen Kupferkomplexsalzlösungen Anwendung finden; bei der Arbeitsweise nach Luff-Schoorl z. B. sind unter Umständen recht erhebliche Erhöhungen der Analysenwerte zu gewärtigen. H. Iwainsky führt dies auf Änderungen in der Komplexbindung des Kupfer(II)-Ions — Aminosäuren bilden bekanntlich ebenfalls Kupferkomplexe — in plausibler Weise zurück. Damit aber kann der komplizierte Vorgang der Kupferreduktion durch die Saccharide mehr oder minder stark beeinflußt werden. Wechselwirkungen nach Art der „Maillard-Reaktion" scheinen dabei nicht beteiligt zu sein.

Die hier vorgelegten Versuchsergebnisse stehen mit dieser Auffassung im Einklang. Bei der Cer(IV)-mikromethode verursachen Aminosäuren ohne Eigenreduktion keine Störung. Über das Verhalten des Cystins, das die Befunde beeinflußt, sind später gesonderte Ausführungen zu machen.

Bei der Hypojoditmethode zeigen die untersuchten Aminosäuren einen eigenen Hypojoditverbrauch, nach dessen Abzug der normale Glucosewert wieder erreicht wird. Bei Gegenwart von Cystin und von Aminobenzoesäure aber führt die Berücksichtigung der Eigenreduktion — analog wie im Falle des Cystins bei der Cer(IV)-methode — zu Rückgängen in den Ergebnissen, die den Ablauf von Wechselwirkungen vermuten lassen.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß bei der reduktometrischen Saccharidbestimmung als generelle Vorsichtsmaßnahmen das Fernhalten bzw. die Ausschaltung von Eiweiß, Aminosäuren usw. zu empfehlen ist. Wenn sich dies durch Klärung, Fällung usw. nicht verwirklichen läßt, dann ist bei der Auswertung der Befunde strenge Kritik am Platze.

Literatur.

[1] Iwainsky, H.: Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch., im Druck. — [2] Lippold, U.: Biochem. Z. **323**, 115 (1952); vgl. diese Z. **139**, 293 (1953). [3] Miller, F. B., and D. D. van Slyke: J. biol. Chemistry **114**, 583 (1936). — [4] Täufel, K., u. H. Iwainsky: diese Z. **136**, 31 (1952).

Prof. Dr. K. Täufel, Potsdam-Rehbrücke, In den Gehren 20.

Katalyse und Induktion bei Redox-Titrationen. VII. Zur Stöchiometrie der chemischen Induktion.

Von

Alwin Schleicher, Aachen.

(Eingegangen am 23. Dezember 1954.)

In früheren Beiträgen zum obigen Thema wurde gezeigt, daß das Verhältnis der Triebkräfte eines Redoxvorganges, also das Potentialgefälle des induzierenden und des induzierten der beiden Teilvorgänge, ein ganzzahliges ist[2a]. Es wurde später als das *Induktionsverhältnis* I bezeichnet[2b]. Vorher war vorgeschlagen worden, das *Gesetz* der multiplen Proportionen zu demjenigen *der chemischen Induktion* zu erweitern[2c], da sich jenes Gesetz zur Berechnung der stöchiometrischen Verhältniszahlen als überflüssig erwiesen hatte und diese sich neben dem Gesetz der konstanten Proportionen aus den Wertigkeiten ergeben[1]. Das Gesetz der multiplen Proportionen ist in erster Linie ein Ausdruck für die Möglichkeit der Wertigkeitsänderungen. Wie im Folgenden gezeigt wird, kann diese Erweiterung durch die Einbeziehung von I erfolgen und zwar durch den Nachweis, daß I ein Ausdruck ist nicht nur für die stöchiometrischen Faktoren, sondern auch für die Wertigkeits- bzw. Ladungsänderungen der miteinander sich umsetzenden Ionen. Dies wird an einigen Beispielen erläutert.

Die allgemeinste Form einer stöchiometrischen Redoxgleichung ist die folgende:

$$a \cdot \mathrm{Ox}\,{}^{v_1}_{l} + b \cdot \mathrm{Red}^{w_1}_{2} = a \cdot \mathrm{Red}^{v_2}_{1} + b \cdot \mathrm{Ox}^{w_2}_{2}\,.$$

Hierin bezeichnen a und b die stöchiometrischen Faktoren und v_1, v_2, w_1 und w_2 die zugehörigen Valenz- bzw. Wertigkeitszahlen. Ist $v_1 - v_2 = n_1$

und $w_2 - w_1 = n_2$, so geben n_1 und n_2 die Wertigkeits- bzw. Ladungsänderungen, und es ist bei Gleichheit der aufgenommenen und der abgegebenen Ladungen gemäß:

$$a(\mathrm{Ox}_1^{w_1} - \mathrm{Red}_1^{w_2}) - b(\mathrm{Ox}_2^{w_2} - \mathrm{Red}_2^{w_1})$$
$$a \cdot n_1 = b \cdot n_2 \quad \text{oder} \quad a/b = n_2/n_1. \tag{1}$$

Es verhalten sich also die Ladungsänderungen umgekehrt proportional den jeweils zugehörigen stöchiometrischen Faktoren. Die Unterschiede der Ladungen der beiden Teilvorgänge werden durch die stöchiometrischen Faktoren aufgehoben. Es sind Einheiten der Materie und Einheiten der Energie, die hier zusammentreten, und daher sind die Werte a, b, n_1 und n_2 ganzzahlige.

Gleiche Verhältniszahlen erhält man auch dann, wenn man die Triebkräfte der Teilvorgänge berechnet. In einem früheren Beitrag wurden diese Berechnungen am Beispiel der elektrometrischen Titration von Ce^{IV}- mit Fe^{II}-Ionen und an derjenigen von Fe^{III}- mit Sn^{II}-Ionen ermittelt[2a]. Dabei wurde vorausgesetzt, daß jeweils beide Reagenzien zu jeweils 0,1% durch die höhere bzw. niedere Wertigkeitsstufe verunreinigt sind. Es ergab sich für die erste Titration ein Verhältnis der Triebkräfte 1 : 1, für die letzte 1 : 2. Es konnte aber auch gezeigt werden, daß es nicht nötig ist, vom unbestimmten Konzentrationsverhältnis der Komponenten zu Beginn der Titration auszugehen, vielmehr genügt es, ihren 50%igen Umsatz als Ausgangspunkt der Berechnung zu wählen, um zu gleichen Zahlenwerten zu gelangen[2b]. Bei ihm haben die Potentiale den Wert der Normalpotentiale erreicht, wodurch die Berechnungen wesentlich vereinfacht werden. Vor ihm ändern sie sich je Zehnerpotenz um $0{,}059/n$ ($n = n_1$ bzw. n_2) V, also proportional; nach ihm aber, etwa beim 90%igen Umsatz, folgt der Potentialsprung, dessen Größe vom Konzentrationsverhältnis beim Gleichgewicht der Reaktion bestimmt ist.

Bezeichnet man mit ${}_o\varepsilon_1$ und ${}_o\varepsilon_2$ die zugehörigen Normalpotentiale, mit ε' das Potential des Gleichgewichts und mit $\mathrm{I}\varepsilon_1$ das Potentialgefälle bzw. die Triebkraft des Red-Teilvorganges und mit $\mathrm{I}\varepsilon_2$ die des Ox-Vorganges, so ist:

$$\mathrm{I}\quad \frac{\mathrm{I}\,\varepsilon_1}{\mathrm{I}\,\varepsilon_2} = \frac{{}_o\varepsilon_1 - \varepsilon'}{\varepsilon' - {}_o\varepsilon_2}. \tag{2}$$

ε' läßt sich nun sowohl aus den Normalpotentialen und den stöchiometrischen Faktoren, als auch aus ihnen und den Ladungsänderungen berechnen. Im ersten Falle ist

$$\varepsilon' = \frac{b \cdot {}_o\varepsilon_1 + a \cdot {}_o\varepsilon_2}{a + b}, \tag{3a}$$

im zweiten $$= \frac{n_1 \cdot {}_o\varepsilon_1 + n_2 \cdot {}_o\varepsilon_2}{n_1 + n_2}. \tag{3b}$$

Beide Werte sind gleich, wie leicht ersichtlich ist. Berechnet man I nach (2) unter Verwendung von (3a) bzw. (3b), so ist:

$$I = a/b = n_2/n_1 .$$

Das Induktionsverhältnis resultiert also sowohl aus den stöchiometrischen Faktoren, als auch aus den Ladungsänderungen und ist proportional den ersten und umgekehrt proportional den letzten.

Dies sei an einigen Beispielen erläutert.

1. $Cu^{2+} + Zn = Cu + Zn^{2+}$.
   $a = b = 1$, $n_1 = n_2 = 2$; $I = 1$.
2. $Ce^{4+} + Fe^{2+} = Ce^{3+} + Fe^{3+}$.
   $a = b = 1$, $n_1 = n_2 = 1$; $I = 1$.
3. $2Fe^{3+} + Sn^{2+} = 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$.
   $a = 2$, $b = 1$, $n_1 = 1$, $n_2 = 2$; $I = 2$.
4. $2Mn^{7+} + 5Zn = 2Mn^{2+} + 5Zn^{2+}$.
   $a = 2$, $b = 5$, $n_1 = 5$, $n_2 = 2$; $I = 2/5$.
5. $2Cr^{6+} + 3Zn = 2Cr^{3+} + 3Zn^{2+}$.
   $a = 2$, $b = 3$, $n_1 = 3$, $n_2 = 2$; $I = 2/3$.
6. $2V^{5+} + Zn = 2V^{4+} + Zn^{2+}$.
   $a = 2$, $b = 1$, $n_1 = 1$, $n_2 = 2$; $I = 2$.
7. $Mn^{7+} + 5Fe^{2+} = Mn^{2+} + 5Fe^{3+}$.
   $a = 1$, $b = 5$, $n_1 = 5$, $n_2 = 1$; $I = 1/5$.
8. $Mn^{7+} + 5Mn^{2+} = Mn^{2+} + 5Mn^{3+}$.
   $a = 1$, $b = 5$, $n_1 = 5$, $n_2 = 1$; $I = 1/5$.

In dem Verhältnis der stöchiometrischen Faktoren kommt das Gesetz der multiplen Proportionen in seiner allgemeinsten Form zum Ausdruck. Indem nun I auch gleich dem Verhältnis der Wertigkeits- oder Ladungsänderungen, d. h. der Zahl der bewegten Elektronen ($n\,e$) ist, kann man seine Verhältniszahlen zu einem erweiterten *Gesetz*, nämlich dem *der chemischen Induktion* zusammenfassen. Es entspricht der modernen Auffassung, da nach ihr die Valenzelektronen in ihrem Übergang von einem Ion zum anderen die Träger der bindenden Kräfte zwischen den Atomen sind. Es füllt eine Lücke unserer Auffassung von den bindenden Kräften auf; die stöchiometrischen Gesetze gaben bisher nur eine Aufklärung über die Mengenverhältnisse, nun aber finden im genannten Induktionsgesetz auch die aufgewandten Kräfte einen zahlenmäßigen Ausdruck.

Zusammenfassung.

Ausgehend von der allgemeinen stöchiometrischen Gleichung von Redoxvorgängen wird gezeigt, daß zwischen dem Verhältnis der stöchiometrischen Faktoren einerseits und demjenigen der Wertigkeits- und Ladungsänderungen anderseits Gleichheit besteht. Diese Verhältnisse

entsprechen, wie weiterhin gezeigt wird, demjenigen der Triebkräfte der induzierenden und der induzierten Teilvorgänge, also dem *Induktionsverhältnis* I. Es folgt daraus, daß man das Gesetz der multiplen Proportionen zu demjenigen der *chemischen Induktion* erweitern kann, da es sowohl die Mengenverhältnisse, als auch das Kräfteverhältnis bei der Bildung und Zersetzung chemischer Verbindungen regelt. Die Ganzzahligkeit entspricht für die Materie der Einheit des Atoms und für die Energien derjenigen des Elektrons.

Literatur.

[1] Nylen, P., u. N. Wigren: Einführung in die Stöchiometrie, Dresden u. Leipzig 1945. — [2] Schleicher, A.: a) diese Z. **137**, 401 (1953); b) diese Z. **140**, 321 (1953); c) diese Z. **139**, 321 (1953).

Prof. Dr. A. Schleicher, Aachen, Templergraben 55.

Aus dem Institut für anorganische Chemie
der Ernst Moritz Arndt-Universität Greifswald.

Zur jodometrischen Arsenbestimmung in arsenorganischen Verbindungen mit Centigramm-Einwaagen.

2. Mitteilung.

Bestimmung von Arsen in halogenhaltigen Verbindungen; Bestimmung von Antimon.

Von
G. Bähr, Herbert Bieling und Karl-Heinz Thiele.

(Eingegangen am 30. Dezember 1954.)

Vorbemerkungen.

Das vor kurzem ausgearbeitete Halbmikro-Arsenbestimmungsverfahren[1] hatten wir bisher nur an halogenfreien anorganischen und organischen Arsenverbindungen erprobt. Es erschien angezeigt, die rasche und durchgreifende Oxydationswirkung der zerfallenden Übermangansäure (bzw. des zerfallenden Mangan(VII)-oxydes), die sich praktisch schon bei Zimmertemperatur in vollem Umfange geltend macht, auch zur Mineralisierung *halogenhaltiger arsenorganischer Verbindungen* auszunutzen. Bekanntlich stößt die in bezug auf Arsen verlustfreie Mineralisierung derartiger Verbindungen bei Anwendung der meisten oxydativen

Aufschlußverfahren auf Schwierigkeiten, hauptsächlich wegen der Gefahr einer Verflüchtigung halogenhaltiger Arsenverbindungen, zumal bei Anwendung höherer Aufschlußtemperaturen im Falle resistenter Proben. Nach unseren Erfahrungen läßt sich das Mangan(VII)-oxydverfahren — mit unwesentlichen arbeitstechnischen Abwandlungen in speziellen Fällen — erfolgreich auf halogenhaltige arsenorganische Verbindungen übertragen. Wir bestimmten so Arsen in einer Reihe hierhergehöriger Typen, mit Variation von Art, Bindungsweise und Bindungsort des Halogens (vgl. die Beleganalysen Tab. 1—6, S. 106, 107, 108, 109). Weiterhin übertrugen wir die Methode auf die *Bestimmung von Antimon* in antimonorganischen Verbindungen. Da die Bindung Antimon-Kohlenstoff im Vergleich mit der Bindung Arsen-Kohlenstoff in der Regel weniger stabil gegen oxydativen Angriff ist, war der besonders glatte Verlauf der Mineralisierung hier vorauszusehen.

Durchführung der Bestimmungen.

Die Ausführung der Mineralisierung von halogenhaltigen arsen- bzw. von antimonorganischen Proben sowie die anschließende jodometrische Bestimmung der betreffenden Elemente erfolgte genau nach der bereits ausführlich mitgeteilten Vorschrift[1], so daß sich eine Wiederholung an dieser Stelle erübrigt. Lediglich bei

Tabelle 1. *Anorganische, halogenhaltige Arsenverbindungen (z. Vergleich).*

Nr.	Verbindung	Einwaage mg	Verbr. ml 0,01 n Thios.-Lsg.	Prozent As gef.	Prozent As ber.	Differenz in Prozenten d. Sollwertes
1.	Arsen(III)-fluorid	18,07	27,40	56,79	56,79	± 0,00
	(über Kolonne fraktioniert)	9,87	14,97	56,81	,,	+ 0,03
2.	Arsen(III)-chlorid	26,14	29,51	41,32	41,32	± 0,00
	(über Kolonne fraktioniert)	17,46	19,26	41,32	,,	± 0,00
		30,12	33,22	41,31	,,	— 0,02
		27,19	30,00	41,33	,,	+ 0,02
3.	Arsen(III)-bromid	19,51	12,43	23,86	23,81	+ 0,22
	(Kp_{12}: 92,5° C)	20,31	12,92	23,83	,,	+ 0,08
		23,32	14,84	23,84	,,	+ 0,12
4.	Arsen(III)-jodid	19,46	8,55	16,46	16,44	+ 0,12
		19,61	8,62	16,46	,,	+ 0,12
		20,25	8,90	16,46	,,	+ 0,12
		19,14	8,40	16,43	,,	— 0,06
		17,39	7,64	16,46	,,	+ 0,12
		19,27	8,46	16,45	,,	+ 0,06

einigen besonders beständigen und auch schwer hydrolysierbaren Verbindungen wie Diphenylchlorarsin und Tri-β-chlorvinylarsin änderten wir die Methodik dahingehend ab, daß die Einwaage nicht wie sonst vor der Zugabe des Permanganates in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, sondern in die grüne, konzentriert-schwefelsaure Lösung von Mangan(VII)-oxyd eingetragen wurde. Wir gebrauchten diese Vorsichtsmaßregel, um einer etwaigen Verflüchtigung nichtoxydierter Substanz,

bzw. von möglicherweise entstandenem Arsenhalogenid während des Lösens der Einwaage in der (oxydationsmittelfreien) Schwefelsäure vorzubeugen. Indessen überzeugte uns das Resultat einiger wie früher durchgeführter Probeanalysen davon, daß diese Maßnahme nicht unbedingt erforderlich ist.

Die Durchführung der Bestimmung ließ sich noch dadurch vereinfachen, daß wir die im Kjeldahl-Kölbchen aufgeschlossene Probe im gleichen Gefäß jodometrisch titrierten; dies ergab bei Reihenversuchen eine beträchtliche Zeitersparnis.

Tabelle 2. *Arsenorganische Verbindungen mit Halogen am Arsen.*

Nr.	Verbindung	Einwaage mg	Verbr. ml 0,01 n Thios.-Lsg.	Prozent As gef.	Prozent As ber.	Differenz in Prozenten d. Sollwertes
5.	Phenyldichlorarsin	15,49	13,89	33,59	33,60	— 0,03
	(Kp_{7-8}: 110—111° C)	28,79	25,84	33,62	,,	+ 0,06
		18,97	17,02	33,61	,,	+ 0,03
6.	Phenyldijodarsin	25,20	12,42	18,46	18,46	± 0,00
	(Kp_{4-5}: 167—168° C)	25,65	12,64	18,46	,,	± 0,00
		24,73	12,19	18,46	,,	± 0,00
		28,48	14,04	$18{,}46_5$	,,	+ 0,03
7.	p-Tolylarsentetra-	14,84	9,66	24,38	24,26	+ 0,50
	chlorid (äußerst emp-	18,84	12,23	24,31	,,	+ 0,21
	findl. geg. H_2O)					
8.	p-Tolylarsendichlorid	13,42	11,31	31,56	31,61	— 0,16
		19,81	16,74	31,65	,,	+ 0,13
9.	Triphenylarsen-	34,89	15,00	16,10	16,09	+ 0,06
	dibromid (2mal aus	32,00	13,73	16,09	,,	± 0,00
	Benzol umkrist.)	29,95	12,87	$16{,}09_5$	,,	+ 0,03
		30,75	13,21	16,09	,,	± 0,00
10.	Phenarsazinchlorid*	14,83	10,70	27,02	26,99	+ 0,12
	(2mal bei 5 Torr u.	15,28	11,02	27,02	,,	+ 0,12
	220° C sublim.)					
11.	Di-β-chlorvinylarsin-	16,99	14,56	32,10	32,10	± 0,00
	chlorid** (7fache	17,08	14,64	32,10	,,	± 0,00
	Vakuumdestillat.)	16,25	13,94	32,13	,,	+ 0,09
12.	Diphenylchlorarsin	16,09	12,18	28,35	28,31	+ 0,14
	(Kp_5: 191—195° C)	14,09	10,66	28,33	,,	+ 0,07
		14,35	10,87	28,37	,,	+ 0,21
13.	Kakodylchlorid	8,72	12,50	53,63	53,34	+ 0,35
	(Kp: 105—106° C)	7,07	9,79	53,06	,,	— 0,34

* Chlorbestimmung zur Kontrolle: Prozent Cl gef.: 12,78; 12,75, ber.: 12,77.
** Chlorbestimmung zur Kontrolle: Prozent Cl gef.: 45,51; 45,54, ber.: 45,58.

Die Flüssigkeit wurde mittels eines langen, dünnen Rührers mechanisch gerührt und die Thiosulfatlösung aus einer Mikrobürette zugetropft, deren sehr lang ausgezogene Hahnspitze tief in das Kjeldahl-Kölbchen hineinreichte.

Die Tabellen 1—6 zeigen Ergebnisse von Beleganalysen, in denen die Blindwerte bereits berücksichtigt sind. In Fällen, wo im Hinblick auf die sonst bemerkenswerte Genauigkeit der Methode größere Abweichungen

auftreten, ist die Ursache in hoher Empfindlichkeit der betreffenden Verbindungen gegen Luftsauerstoff (Kakodylchlorid!) oder Feuchtigkeit (Arsentribromid, p-Tolylarsentetrachlorid) zu sehen, wodurch Fehler bei der Einwaage auftreten können. Bei hinreichend verfeinerter Einwägetechnik lassen sich zweifellos auch diese Fehler ausschalten.

Tabelle 3. *Arsenorganische Verbindungen mit Halogen am Kohlenstoff.*

Nr.	Verbindung	Einwaage mg	Verbr. ml 0,01 n Thios.-Lsg.	Prozent As gef.	Prozent As ber.	Differenz in Prozenten d. Sollwertes
14.	p-Chlorphenylarsonsäure (3mal umkrist., bei 80° C getrocknet)	14,09	11,93	31,71	31,68	+ 0,06
		14,21	12,02	31,68	,,	± 0,00
15.	Tri-β-chlorvinylarsin* (4fach im Vak. destill.)	13,06	10,08	28,90	28,88	+ 0,07
		13,24	10,22	28,91	,,	+ 0,10
		12,68	9,79	28,91	,,	+ 0,10

* Chlorbestimmung zur Kontrolle: Prozent Cl gef.: 40,88; 40,94, ber.: 41,01.

Tabelle 4. *Arsoniumsalze mit Halogen im Anion.*

Nr.	Verbindung	Einwaage mg	Verbr. ml 0,01 n Thios.-Lsg.	Prozent As gef.	Prozent As ber.	Differenz in Prozenten d. Sollwertes
16.	Methyl-triphenylarsoniumjodid (2mal umkr.)	25,64	11,44	16,71	16,71	± 0,00
		26,12	11,65	16,71	,,	± 0,00
		25,29	11,28	16,70	,,	— 0,06
		25,55	11,40	16,71	,,	± 0,00
17.	Äthyl-triphenylarsoniumperchlorat	26,12	12,06	17,29	17,32	— 0,17
		25,10	11,60	17,31	,,	— 0,05
		25,30	11,69	17,31	,,	— 0,05
		25,52	11,79	17,30	,,	— 0,11

Tabelle 5. *Anorganische Antimonverbindungen.*

Nr.	Verbindung	Einwaage mg	Verbr. ml 0,01 n Thios.-Lsg.	Prozent Sb gef.	Prozent Sb ber.	Differenz in Prozenten d. Sollwertes
1.	Antimon(III)-oxyd (sublimiert)	10,25	14,13	83,60	83,53	+ 0,08
		9,69	13,32	83,59	,,	+ 0,07
		10,95	15,05	83,68	,,	+ 0,18
2.	Antimon(III)-chlorid (nach Destillat. doppelt sublim.)	12,29	10,76	53,30	53,37	— 0,13
		16,33	14,30	53,31	,,	— 0,11
		19,25	16,85	53,29	,,	— 0,15

Wir weisen schließlich darauf hin, daß die Darstellungsverfahren einiger der hier analysierten arsenorganischen Verbindungen verbessert werden konnten; so gelang es uns, das p-Tolylarsentetrachlorid kristallisiert zu erhalten. Hierüber werden wir an anderer Stelle berichten.

Tabelle 6. *Antimonorganische Verbindungen.*

Nr.	Verbindung	Einwaage mg	Verbr. ml 0,01 n Thios.-Lsg.	Prozent Sb gef.	Prozent Sb ber.	Differenz in Prozenten d. Sollwertes
3.	Triphenylstibin	16,52	9,36	34,49	34,49	± 0,00
	(Vak.-Dest.:	14,32	8,12	34,52	„	+ 0,09
	Kp_{5-6}: 204—207° C)	18,77	10,64	34,51	„	+ 0,06
	anschließ. 2mal	19,68	11,15	34,49	„	± 0,00
	umkrist.	21,69	12,28	34,49	„	± 0,00
		22,90	12,96	34,45	„	— 0,12
		22,24	12,59	34,46	„	— 0,09
4.	Triphenylstibindi-	21,14	9,96	28,68	28,72	— 0,15
	chlorid	21,44	10,10	28,68	„	— 0,15
		22,21	10,46	28,67	„	— 0,19
5.	Triphenylstibinsulfid	19,19	9,98	31,63	31,62	+ 0,03
		20,67	10,75	31,66	„	+ 0,12

Zusammenfassung.

Das früher beschriebene Arsenbestimmungsverfahren im Halbmikromaßstab[1] wurde auf halogenhaltige arsenorganische Verbindungen sowie auf antimonorganische Verbindungen übertragen. Von Einzelfällen (sehr luft- bzw. feuchtigkeitsempfindliche Proben) abgesehen, wurde auch hier eine durchschnittliche Genauigkeit von etwa ± 0,1% (bei Einwaagen der Größenordnung 10—30 mg) erreicht. Mit annähernd der gleichen Genauigkeit ist die Bestimmung von Antimon in antimonorganischen Verbindungen nach dieser Methode möglich.

Literatur.

[1] Bähr, G., H. Bieling u. K.-H. Thiele: diese Z. **143**, 103 (1954).

Prof. Dr. G. Bähr, Greifswald, Soldtmannstr. 16.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Literatur. *Manuale lactis.* Periodisch erscheinendes Handbuch der milchwirtschaftlichen Weltliteratur. Herausgegeben von M. E. Schulz und Gerhard Sydow. Folge II, Klasse 2: Milch und Milchprodukte (Zusammensetzung und Untersuchung), bearbeitet vom Chemischen Institut der Bundesversuchs- und Forschungsanstalt für Milchwirtschaft in Kiel. VI, 305 Seiten. Verlag Hans Carl, Nürnberg 1953. Preis Halbleinen DM 36,—.

Das Handbuch: „Manuale lactis" gibt eine systematisch geordnete Übersicht über die milchwirtschaftliche Literatur. In dem vorliegenden Band werden folgende Gebiete behandelt. Zunächst befaßt sich ein Abschnitt mit Allgemeinem, Fachliteratur (Untersuchungsmethoden), Forschungsproblemen, Probenahme, Sinnenprüfung, Schmutzprüfung, allgemeiner Chemie der Milch und der Milchprodukte. Die folgenden Abschnitte behandeln chemische Untersuchungsmethoden für Milch und Milchprodukte; Untersuchung auf Aminosäuren, Vitamine, Hormone und Fermente. Weitere Kapitel beschäftigen sich mit der Physik der Milch und der Milchprodukte, physikalischen Untersuchungsmethoden, außerdem mit allgemeiner Mikrobiologie der Milch und der Milchprodukte (ohne Veterinär- und medizinische Bakteriologie). Sodann werden bakteriologische Untersuchungsmethoden, Reduktaseproben, Nährböden, Laboratoriumsgeräte, Einrichtung von Molkereilaboratorien, Auswertung der Milchuntersuchung, Überwachung und Beratung von Molkereibetrieben, Qualitätsbezahlung, Sonstiges und Personelles besprochen. Zahlreichen Arbeiten sind Referate über deren Inhalt angeschlossen. In den redaktionellen Bemerkungen wird ferner gesagt „soweit das Material nicht gedruckt werden konnte, wurde es in einem Archiv gesammelt, aus dem auf Bestellung Photokopien erhalten werden können". Der Band wird daher wesentlich zur Erleichterung des Literaturstudiums beitragen.

Hans Vogel: *Chemie und Technik der Vitamine.* 3. Auflage bearbeitet von H. Knobloch. 2. Band: Die wasserlöslichen Vitamine. 1. Lieferung S. 1—160; 2. Lieferung S. 161—320. Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart 1953. Preis der 1. Lieferung 14.— DM, Preis der 2. Lieferung 26.— DM.

Von dem Wunsche ausgehend, die Zeit zwischen der Fertigstellung des Manuskriptes und dem Erscheinen möglichst kurz zu gestalten, wird der 2. Band der Chemie und Technik der Vitamine in Einzellieferungen herausgegeben.

Die 1. Lieferung beschäftigt sich mit den Vitaminen B_1 und B_2, die 2. Lieferung mit dem restlichen Teil des Abschnittes Vitamin B_2 und dem Vitamin B_{12}. Die einzelnen Abschnitte werden in der Weise behandelt, daß zunächst Geschichte, Vorkommen und Konstitution besprochen werden, dann erfolgt die Erörterung der Synthese. Anschließend werden ihre Eigenschaften dargestellt, um dann auf speziell für das Vitamin wichtige Vorgänge einzugehen. Von großem Wert ist eine sehr eingehende Wiedergabe der Originalliteratur.

Für den Leser dieser Zeitschrift sind von besonderer Bedeutung die Abschnitte über Nachweis und Bestimmung der Vitamine, in welchen die in Betracht kommenden Verfahren ausführlich besprochen werden. Ohne auf die Fülle des Mitgeteilten im einzelnen näher eingehen zu können, sei betont, daß jeder, der sich mit Vitaminfragen beschäftigt, mit Interesse die auf den neuesten Stand gebrachte Zusammenstellung dieser Lieferungen benutzen wird. Um die Lieferungen leichter benutzen zu können, wäre die Beilage eines provisorischen Inhaltsverzeichnisses erwünscht. A. Gehring.

Über die organoleptische Prüfung von Lebensmitteln, sowie deren Bewertung und über Verfahren der Güteprüfung berichtet E. Vollhase[1] in einer ausführlichen Arbeit. Verf. behandelt zunächst die unerläßlichen Grundlagen, die für eine einwandfreie Beurteilung erforderlich sind. Ferner werden einige Bewertungsmuster für verschiedene Lebensmittel wie Spirituosen, Wurstwaren, Fischpräserven, Puddingpulver und Brot erörtert. Unter Berücksichtigung von 20 Wertungspunkten als Höchstzahl wird für die einzelnen Güteklassen (2, 1 und S) eine bestimmte Mindestpunktzahl gefordert. Außerdem behandelt Verf. den Unterschied zwischen Güte-

[1] Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **93**, 253—257, 257—260, 295—298 (1954).

zeichen und Prüfzeichen und das Verhältnis von Prüfzeichen zum Lebensmittelgesetz. Zum Schluß werden noch Beispiele von Lebensmitteln angeführt, die auf Grund ihrer Beschaffenheit keine Prüfzeichen erhalten können. Doris Heiligmann.

Zur Untersuchung von Lebensmitteln an Ort und Stelle veröffentlicht H. Truttwin[1] verschiedene vereinfachte Analysenmethoden. Es werden Schnellmethoden zur *Bestimmung des Nitritgehaltes in Pökelsalz und in Fleischwaren, zum Nachweis von Nitrat in nitrithaltigem Kochsalz,* ferner *zum Formaldehydnachweis in Fischaufguß,* und eine *annähernde Bestimmung des Stärkegehaltes in Wurstwaren,* angegeben. Außerdem wird eine Kontrolle der Reinigung von Tellern, Gläsern und Besteck in Gaststätten beschrieben. — *Arbeitsweisen. Zur Bestimmung des Nitritgehaltes in Pökelsalz* verfährt man so, daß man die Farbbildung nach Zusatz von Sulfanilsäure und α-Naphthylamin in schwefelsaurer Lösung beobachtet. Je nach Auftreten einer roten Farbe und Verblassen nach Gelb innerhalb einer bestimmten Zeit kann der ungefähre Gehalt an Nitrit festgestellt werden. *Der Nitritnachweis in Fleisch* wird dagegen so vorgenommen, daß man einen mit einer Mischung aus Sulfanilsäure und α-Naphthylamin getränkten Streifen Filtrierpapier mit Hilfe eines Korkes an einem Erlenmeyer-Kolben, der die betreffende Probe enthält, befestigt, und die Bildung eines roten Farbtones verfolgt. Der *Nachweis von Nitrat in nitrithaltigem Kochsalz* wird so vorgenommen, daß man das Nitrit mit Harnstoff zerstört und dann den Nitratnachweis mit Diphenylaminlösung durchführt. Die *Bestimmung des Stärkegehaltes in Wurstwaren* erlaubt nur eine annähernde Bestimmung der Stärke, und zwar verfährt man hierbei so, daß der mit einer Jod-Jodkaliumlösung behandelte Wurstextrakt gegen Vergleichslösungen für 3 und 5% Stärkegehalt verglichen wird. *Aufgußflüssigkeiten von Fisch werden auf Formaldehyd geprüft* mit Hilfe von Phenylhydrazin und Nitroprussidnatrium. Zur *Kontrolle gereinigter Eßgeschirre* in Gaststätten wird eine Prüfung auf Eiweiß mit einer alkoholischen Lösung von Fuchsin im Gemisch mit einer Phenollösung vorgenommen, die Prüfung auf Stärke erfolgt mit einem Jod-Jodkaliumreagens. Einzelheiten der verschiedenen Schnellmethoden mögen der Originalliteratur entnommen werden. Doris Heiligmann.

Ein Verfahren zur Zerstörung der organischen Substanz von Lebensmitteln in einer Bombe vor der quantitativen Bleibestimmung beschreiben D. A. Elvidge und D. C. Garratt[2]. Verf. verwandten hierzu eine Calorimeterbombe nach Mahler und stellten Versuche an mit Kakao, Curry, Zucker und Mehl. Bei Olivenöl und Käse konnte eine geringe Rußbildung beobachtet werden, dagegen ergaben andere Stoffe wie Salicylsäure, Acetylsalicylsäure, Coffein eine vollständige Verbrennung. Wasserhaltiges Material wird zweckmäßigerweise vorher getrocknet. *Arbeitsweise.* Zur Anwendung kommen ungefähr 3—4 g der Probe bei einem Sauerstoffdruck von 30 Atm. Die Verbrennung wird durch eine Spannung von 8 Volt zwischen den Elektroden veranlaßt. Währenddem taucht man die Bombe in Wasser ein; vor Ablassen des Drucks kühlt man auf Zimmertemperatur. Man spült die Innenwände der Bombe mit Wasser ab, dampft den Schaleninhalt zusammen mit dem Spülwasser in einem Becherglas mit wenigen Tropfen Salpetersäure ein und bestimmt das Blei wie üblich. Bei größeren Bleimengen (25—100 μg) konnte eine Übereinstimmung der Werte zwischen 90 und 110% erhalten werden.

Doris Heiligmann.

[1] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 99, 124—127 (1954). Kgl. Tierärztl. Hochsch., Stockholm-Experimentalfälte.

[2] Analyst (London) 79, 146—149 (1954). Boots Pure Drug Co. Ltd., Nottingham.

Zur Bestimmung von Blei in Lebensmitteln wird von dem zur Untersuchung von Metallverunreinigungen in Lebensmitteln eingesetzten Unterausschuß des *Analytical Methods Comittee*[1] eine modifizierte Dithizonmethode beschrieben. — *Arbeitsweise.* Die organische Substanz wird zerstört, indem 5—10 g der Probe (bei Flüssigkeiten 50 ml) im Kjeldahl-Kolben mit 5 ml konz. Schwefelsäure und Salpetersäure behandelt werden und am Ende der Reaktion 1 ml 60%ige Perchlorsäure zugegeben wird. Zur Zerstörung auf trockenem Wege verascht man die getrocknete Probe in einer Quarzschale nach Zusatz von 10 ml Magnesiumnitratlösung [10 g $Mg(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$ mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt] im Muffelofen bei 500° C. Zu der nach einer der beiden Methoden aufgeschlossenen Substanz gibt man 5 ml Wasser und dann 10 ml 5 n Salzsäure zu und erhitzt 5 min. Falls erforderlich wird durch ein mit Säure behandeltes Filter filtriert. Zum Filtrat gibt man 2 ml 1,25%ige Natriummetabisulfitlösung, 2 ml 25%ige Ammoniumcitratlösung und 2 Tropfen Bromthymolblauindicator. Nach Hinzufügen von 5 n Ammoniumhydroxydlösung bis zur vollen Farbentwicklung fügt man nach Abkühlen der Lösung 1 ml 10%ige Kaliumcyanidlösung zu und versetzt die auf 40 ml verdünnte Lösung in einem Scheidetrichter mit genau 10 ml Chloroform. (250 ml Chloroform werden mit 1 ml einer 10%igen Kaliumcyanidlösung und 25 ml Wasser, das 20 Tropfen 5 n Ammoniumhydroxydlösung enthält, ausgeschüttelt, und die Chloroformschicht noch mit Wasser ausgewaschen.) Anschließend gibt man 10 ml 5 n Ammoniumhydroxydlösung zu und schüttelt unter tropfenweisem Zusatz einer Dithizonlösung bis zum Überschuß kräftig durch (Dithizonlösung: 10 ml einer 0,1%igen Dithizon-Chloroformlösung, die im Eisschrank belassen wird, werden bei Bedarf mit 9 ml Wasser und 1 ml 5 n Ammoniumhydroxydlösung geschüttelt. Die obere Schicht wird zentrifugiert und dann die überstehende klare Flüssigkeit weiter verarbeitet). Nach vollständiger Trennung der Schichten läßt man die Chloroformschicht in 50 ml einer 0,5%igen Kaliumcyanidlösung (zu 25 ml einer 10%igen Kaliumcyanidlösung gibt man 475 ml Wasser und schüttelt mit 10 ml Chloroform und 1—2 Tropfen der Dithizonlösung. Der Extrakt wird verworfen und die Lösung nochmals mit Chloroform ausgewaschen) einfließen und schüttelt in einem zweiten Scheidetrichter 30 sec lang aus. Die rote Chloroformschicht wird filtriert (Papier Whatman Nr. 41) und die Farbintensität im Spektrophotometer in einer 10 mm-Küvette bei 520 mμ oder einem Filterphotometer unter Verwendung eines Grünfilters (Ilford Nr. 604) gemessen. Um Fehlermöglichkeiten durch einen etwaigen Gehalt der Reagenzien an Blei auszuschalten, wird ein Blindwert bestimmt. Ferner werden verschiedene Möglichkeiten zur Herstellung von bleifreien Reagenzien erörtert. Zur Aufstellung einer Eichkurve werden 0, 1, 2, 3 und 4 ml einer Standardlösung (die Lösung von 1,60 g Bleinitrat in Wasser wird mit 10 ml konz. Salpetersäure versetzt und auf 1 l verdünnt. 5 ml dieser Lösung werden bei Bedarf auf 500 ml verdünnt, 1 ml entspricht 10 μg Pb), in Erlenmeyer-Kölbchen gegeben, die 2 ml Schwefelsäure (1 + 1) enthalten, und nach Verdünnen auf 15 ml wie oben beschrieben weiter behandelt. Bei Anwesenheit von Phosphat, Wismut und Eisen wird eine erweiterte Arbeitsvorschrift angegeben. Zur Überprüfung der Methode kamen mehrere Proben Kakao und Sirup zur Untersuchung.

Doris Heiligmann.

H. C. Lockwood[2] veröffentlicht eine Methode zur *Bestimmung von Blei in Lebensmitteln*, bei der das Blei aus der veraschten Substanz mit einer Lösung von Diäthylammoniumdiäthyldithiocarbaminat in Tetrachlorkohlenstoff bei p_H 7,0 extrahiert wird. Durch Einhalten dieses p_H-Wertes wird eine Störung durch Calcium-

[1] Analyst (London) **79**, 397—402 (1954).

[2] Analyst (London) **79**, 143—146 (1954). Cadburg Brothers Ltd., Birmingham.

oder Magnesiumphosphat umgangen. Der Bleikomplex wird durch Erhitzen mit einer Säuremischung zerstört und das Blei mit Hilfe einer 0,0035%igen Dithizon-Chloroformlösung titrimetrisch bestimmt[1]. Die beschriebene Methode erlaubt eine größere Genauigkeit als die allgemein übliche Sulfidmethode. Da die Gegenwart von Wismut störend wirkt, sollte jede Probe auf ihren Wismutgehalt geprüft werden (am zweckmäßigsten mit Thioharnstoff in salpetersaurer Lösung). Verf. konnte bei einer Reihe von Versuchen über eine längere Zeitspanne gut übereinstimmende Werte erhalten. In einer Tabelle werden die gefundenen Bleigehalte der verschiedensten Lebensmittel veranschaulicht. Die Einzelheiten des Verfahrens mögen der Originalarbeit entnommen werden. DORIS HEILIGMANN.

Zur Bestimmung von Zinn in Konserven modifizieren D. DICKINSON und R. HOLT[2] eine von DICKINSON früher veröffentlichte Methode[3], die auf der colorimetrischen Bestimmung des Zinns mit Dithiol beruht. Um Verluste an Zinn bei der Entfernung von störendem Kupfer zu umgehen, wird an Stelle einer Extraktion des Kupfers als Diäthyldithiocarbaminat mit Tetrachlorkohlenstoff die Anwendung von *Diäthylammoniumdiäthyldithiocarbaminat* und Chloroform empfohlen. Ferner schlagen Verf. die Anwendung eines Photometers zur colorimetrischen Auswertung vor. — *Arbeitsvorschrift.* 5 oder bei kleinerem Zinngehalt 10 g der Probe werden im Muffelofen bei 600° C verascht. Man schmelzt nach Hinzufügen von genau 1 g einer Mischung von Natriumcarbonat und Kaliumcyanid (3:1), kühlt ab, gibt die Schmelze in ein kleines Becherglas, setzt 10 ml Wasser und vorsichtig 10 ml verdünnte Salzsäure (1 + 1) zu und erhitzt ½ Std lang. Man kühlt, filtriert und wäscht mit Wasser aus. Wenn Kupfer abwesend oder nur in geringer Menge anwesend ist, ergänzt man mit Wasser in einem Meßkölbchen zu 50 ml und verfährt wie weiter unten beschrieben. Bei Gegenwart größerer Mengen Kupfer gibt man zur Entfernung des Kupfers in einem kleinen Scheidetrichter zur Lösung 5 ml Diäthylammoniumdiäthyldithiocarbaminat-Chloroformlösung zu. (Man löst 3,0 ml Diäthylamin in 7,0 ml Chloroform und 1,0 ml Schwefelkohlenstoff in 9,0 ml Chloroform. Beide Lösungen werden gemischt und im Eisschrank unter Lichtausschluß aufbewahrt. Bei Bedarf wird diese Lösung mit Chloroform im Verhältnis 1:20 verdünnt.) Man schüttelt, gießt die Chloroformschicht ab, extrahiert die wäßrige Lösung nacheinander mit jeweils 1 ml des Reagenses bis zur Farblosigkeit der Chloroformschicht, wäscht die wäßrige Schicht mit wenigen ml Chloroform nach und füllt schließlich in einem 50 ml-Meßkölbchen mit Wasser zur Marke auf. Zu 5 ml dieser Lösung gibt man 0,5 ml verdünnte Salzsäure (1 + 1), 8 Tropfen 10%ige Teepollösung (Sulfurierter Kohlenwasserstoff, Shell Ltd. London) und 0,3 ml Dithiolreagens zu (man verdünnt 0,1 g Dithiol[1-Methyl-3,4-dimercaptobenzol] in 2,5 ml 5 n Natriumhydroxydlösung, fügt 0,5 ml Thioglykolsäure zu und ergänzt mit Wasser auf 50 ml. Die Lösung ist nicht haltbar). Man ergänzt mit Wasser zu 10 ml und erhitzt 2 min auf dem Wasserbad. Nach dem Abkühlen mißt man die Absorption der roten Lösung unter Verwendung eines Grünfilters und einer 1 cm-Küvette. Beträgt dabei der Zinngehalt mehr als 150 μg, so sollte die Bestimmung unter Anwendung einer kleineren Menge der Probe wiederholt werden.

DORIS HEILIGMANN.

[1] *Analytical Methods Committee:* Analyst (London) **73**, 304 (1948). — WILKINS, E. S., C. E. WILLOWBY, E. O. KRAEMER and F. L. SMITH: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **7**, 33 (1935); vgl. diese Z. **108**, 73 (1937).

[2] Analyst (London) **79**, 104—106 (1954). Fruit, Vegetable Canning & Quick Freezing Res. Assoc., Chipping Campden, Gloucestersh. (England).

[3] DICKINSON, D.: Rep. Fruit Veg. Pres. Sta., Campden, (1944) 46.

Die Stickstoffbestimmung nach KJELDAHL in Lebensmitteln und den Einfluß des Katalysators untersuchten H. HADORN, R. JUNGKUNZ und K. W. BIEFER[1]. Sie konnten bestätigen, daß bei Verwendung des Selenkatalysators Stickstoffverluste eintreten, wie in der Literatur bereits erwähnt worden ist. Am besten geeignet ist ein quecksilberhaltiges Katalysatorgemisch. Bei Lebensmitteln kann ein kombinierter HgO- und Se-haltiger Katalysator benutzt werden. Versuche mit Labcasein und einem Katalysatorgemisch aus 3 g Kaliumsulfat und 0,1 g HgO (5 ml Schwefelsäure) lieferten gut übereinstimmende Werte, wenn nach dem Farbloswerden der Aufschlußlösung nicht zu lange weiter erhitzt wurde. Wasserstoffperoxydzusatz kann die Zerstörung der organischen Substanz beschleunigen. Die von H. LEOPOLD[2] modifizierte Methode von I. SARUDI v. STETINA gibt zu niedrige Proteingehalte. Sie werden aber richtig, wenn bei Verbrennung mit Wasserstoffperoxyd Quecksilberkatalysator zugesetzt wird. Eine Abkürzung der Aufschlußdauer ist nur bei fettreichen Lebensmitteln, wie Volleipulver, zu erreichen, die langsam verbrennen[3]. Die Verf. empfehlen folgende allgemein anwendbare *Halbmikromethode.* Man versetzt 0,2—1 g Trockensubstanz (mit bis zu 25 mg Stickstoff) in einem 100 ml-Kjeldahl-Kolben mit 3 g Katalysatormischung (100 g Kaliumsulfat + 3 g Quecksilberoxyd — 0,3 g Selen), einigen Glasperlen und 5 ml (bei größeren Einwaagen oder fettreichen Stoffen 6—10 ml) Schwefelsäure (D 1,84). Man reguliert die Flamme bis zum schwachen Kochen und erhitzt bis zum Klarwerden des Gemisches etwa 20—30 min lang. Schäumen verhindert man durch Zusatz von 1—2 mg Stearinsäure. Zur Beschleunigung des Aufschlusses fettreicher Substanzen fügt man vorsichtig 5—10 ml 30%iges Wasserstoffperoxyd zu. Nach dem Erkalten verdünnt man mit etwa 20 ml Wasser, versetzt mit 15—20 ml Natronlauge-Thiosulfatlösung (100 ml 50%ige Natronlauge mit 25 ml 8%iger Thiosulfatlösung vermischt) und destilliert im PARNAS-WAGNER-Apparat in 20 ml 0,1 n Salz- oder Schwefelsäure. Man titriert mit 0,1 n bis 0,05 n Natronlauge gegen Methylrot-Methylenblaumischindicator. In einem Blindversuch mit 0,1—0,2 g Glucose, 3 g Katalysator und 5 ml Schwefelsäure überzeugt man sich von der Reagenzienreinheit. H. FREYTAG.

Für den papierchromatographischen Nachweis wasserlöslicher, organischer Säuren in Lebensmitteln gibt E. BECKER[4] für flüchtige und nichtflüchtige Säuren getrennte Verfahren an. Für den *Nachweis der nichtflüchtigen Säuren* benützt er sowohl den wäßrigen Extrakt als auch einen Säureauszug, da er die Erfahrung gemacht hat, daß bei Benützung eines wäßrigen Extrakts mitunter nicht alle Säuren erscheinen oder das Bild nicht eindeutig ist. Der Säureauszug wird durch halbstündiges Schütteln mit 2%iger Schwefelsäure hergestellt. In diesen Extrakten sollen die organischen Säuren in einer Konzentration von 2—4% vorliegen. — *Verfahren.* Aufsteigend in 60 cm hohen Zylindern. Lösungsmittel: n-Butanol-Benzylalkohol-85%ige Ameisensäure-Wasser (7:7:1:2). Papier: Schleicher & Schüll Nr. 2043b. Testmischung: 2%ige Lösung von Wein-, Citronen-, Milch- und Adipinsäure in einem Gemisch Wasser-Aceton (1:1). Laufzeit etwa 20 Std. Trocknung durch Föhn oder Hängenlassen an der Luft über Nacht. Entwickler: Bromkresolgrün (40 mg in 100 ml Alkohol, dazu 0,1 n Natronlauge bis zum Farbumschlag); gelbe Flecken auf blauem Grund. Da sich Wein-, Phosphor- und Schwefel-

[1] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **44**, 14—29 (1953). Lab. V.S.K., Basel (Schweiz).

[2] Z. Unters. Lebensmittel **86**, 221 (1943).

[3] LUNDIN, H., J. ELLBURG und H. RIEHM: Diese Z. **102**, 161 (1935).

[4] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **98**, 249—257 (1954). Deutsche Arkady-Ges. mbH., Hannover.

säure überlagern, wird nach dem Trocknen zur Identifizierung der Weinsäure mit gesätt. Ammoniumvanadatlösung besprüht (*Weinsäure* liefert einen braunen Fleck, während die andern organischen Säuren keine Färbung geben und Phosphor- und Schwefelsäure nur bei hohen Konzentrationen sich schwach gelb färben). Zur Erkennung von Phosphorsäure wird mit Perchlorsäure-Ammoniummolybdatlösung (5 ml 60%ige Perchlorsäure, 10 ml Salzsäure und 25 ml 4%ige wäßrige Ammoniummolybdatlösung, mit Wasser auf 100 ml auffüllen) besprüht, wobei der Weinsäurefleck verschwindet. Nach Erhitzen auf 100° C erscheint die Orthophosphorsäure als graugrüner Fleck. Bei dem *Nachweis der flüchtigen Säuren* stören die nichtflüchtigen nicht, da sie bei dem alkalischen Lösungsmittel mit Ausnahme der Milchsäure (die aber nicht stört) auf dem Startfleck zurückbleiben. Wichtig ist jedoch die Entfernung der Natrium- und Kalium-Ionen. Dazu wird der wäßrige Extrakt 15 min mit einem Kationenaustauscher geschüttelt; nach Filtrieren wird mit Ammoniak neutralisiert und erforderlichenfalls eingeengt, um eine Konzentration von 4—5% zu erreichen. Wasserdampfdestillation ist nur bei komplizierteren Gemischen erforderlich. Essig- und Propionsäure werden auf einem Streifen für sich und Ameisensäure für sich unter Mitlaufenlassen von Testlösungen nachgewiesen. Als Lösungsmittel dient n-Butanol-1,5 n Ammoniak (5:1); Laufzeit mindestens 2 Tage (aufsteigend); Trocknung mit Föhn. Der Nachweis der *Essig- und Propionsäure* geschieht durch Besprühen mit Chlorphenolrot (40 mg auf 100 ml Wasser, 0,1 n Natronlauge bis zum Farbumschlag); gelbe Flecken auf rotviolettem Grund. *Ameisensäure* spricht dabei schlecht und erst nach einiger Zeit an. Zu deren Nachweis wird mit einer Mischung von 0,1 n Silbernitratlösung und 5 n Ammoniak (1:1) entwickelt. L. Acker.

Zum empfindlichen Nachweis von Benzoylperoxyd in Nahrungsmitteln, z. B. in *Mehl*, macht G. Bionda[1] von der *Anreicherung durch Chromatographie* Gebrauch. Man extrahiert das Mehl mit Petroläther, versetzt 1,5—7,5 ml des ätherischen Auszuges (der 10—50 μg Benzoylperoxyd enthalten soll) mit 0,5—2,5 ml 0,1%iger Lösung von Dimethyl-p-phenylendiaminchlorhydrat in Alkohol oder Alkohol-Äther und schüttelt einige Zeit. Nach 2—3 min, die zum vollständigen Ablauf der Reaktion notwendig sind, gießt man die ätherische Lösung auf eine mit Aluminiumoxyd neutral oder anionotropisch (Fa. Wölm, Eschwege) gefüllte Säule von 4—5 mm $\varnothing$. Das rote bis blaue Reaktionsprodukt wird in der obersten Zone der Säule zurückgehalten. Gleichzeitig wird eine Blindprobe ausgeführt. An der Färbung (im Vergleich zur Blindprobe) sind 20—25 μg Benzoylperoxyd sehr deutlich zu erkennen, bei 10 μg ist eben eine Verfärbung festzustellen. Das Verfahren übertrifft die bisher bekannten Methoden bedeutend an Empfindlichkeit. A. Kurtenacker.

Zum Nachweis von Konservierungsmitteln in Nahrungsmitteln (z. B. der stark giftigen, hochwirksamen Verbindungen der *Monobromessigsäure* oder des *Phenylquecksilbers*) benutzt D. A. A. Mossel[2] einen einfachen Gärtest. Je 10 g Untersuchungsmaterial werden einmal mit 100 ml einer 0,5%igen Weinsäurelösung und zum andern mit 100 ml einer 0,1%igen NaOH-Lösung 10 min gemischt. Beide Extrakte werden filtriert und mit 30%iger Lauge oder Säure auf p_H 3,0 ± 0,2 eingestellt. In sterilen Erlenmeyer-Kolben erhitzt man die Extrakte 1 min auf 80° C (Wasserbad von 85° C) und gibt nach dem Abkühlen in jeden Kolben 10 ml sterile 25%ige Dextroselösung und 2 ml 12,5%ige Trockenhefelösung (Difco). Mit 30%iger NaOH-Lösung stellt man die Extrakte auf p_H 4,0 ± 0,2 ein und impft

[1] Ann. Falsificat. Fraudes 47, 174—176 (1954). Univ. Turin (Italien).

[2] Analyst (London) 79, 443—446 (1954). Central Inst. for Nutrition Res., T.N.O. Utrecht (Holland).

sie mit einer Lösung von gewöhnlicher Bäckerhefe in 0,85%iger NaCl-Lösung, die im ml 10^6 Hefezellen enthält. Das Ganze bringt man in Einhorn-Gärröhrchen, die 24—30 Std bei 24° C (± 2° C) bebrütet werden. Das gebildete Gasvolumen wird gemessen. Äthylmonobromacetat, Hexamethylentetramin in saurer Lösung, Borsäure und Benzoesäure in alkalischer Lösung hemmen die Gasbildung. (Für Schinken werden die Werte für eine 50%ige Hemmung angegeben), so daß diese Stoffe erkannt werden können. Natriumchlorid, -nitrat und Kaliumnitrat stören nicht.

J. Koch.

Die polarographische Saccharinbestimmung in Nahrungsmitteln stößt auf Schwierigkeiten, wenn Oxalate oder Acetate zugegen sind. D. E. Pratt und J. J. Powers[1] haben daher folgendes Verfahren ausgearbeitet: Die Probe wird innig mit Wasser vermischt und mit einem Überschuß 5%iger Bleiacetatlösung versetzt. Nach kräftigem Schütteln wird der Bleiniederschlag abfiltriert. Aus dem stark mit Salzsäure angesäuerten Filtrat wird das Saccharin 3mal mit je 80 ml Äther extrahiert (je 5 min Schütteln). Der Extrakt wird mit 10 ml Wasser nachgewaschen und dann eingedampft. Der Rückstand wird in 0,1%iger Natriumcarbonatlösung aufgenommen und auf 50 ml aufgefüllt. 5 ml dieser Lösung werden dann bei − 1,4 V polarographiert in einer Grundlösung, die aus 5,0 ml 0,1 n Salzsäure und 5,0 ml 0,1 n Phosphorsäurelösung besteht. — Das Halbstufenpotential liegt bei − 1,16 V. Der Diffusionsstrom ist der Konzentration direkt proportional. Nach Zusatz von 2- 0,2 mg/ml Saccharin wurden in 11 verschiedenen Nahrungsmitteln Gehalte zwischen 81,9 und 104,4% (im Mittel 93,7%) des Ausgangswertes wiedergefunden.

K. Cruse.

Vergleichende Untersuchungen an diätetischen Lebensmitteln wurden in einer Gemeinschaftsarbeit von verschiedenen Laboratorien der Schweiz durchgeführt und von H. Hadorn[2] berichtet. Zur Untersuchung kamen 2 Kraftnährmittel und 1 Kindermehl. Die erhaltenen Ergebnisse zeigten im allgemeinen eine gute Übereinstimmung; größere Abweichungen ergaben sich bei der Halbmikrobuttersäurezahl und bei der Lecithinphosphorsäurebestimmung. Geprüft wurden Methoden zur Bestimmung des Wassergehaltes, des Caseins, der löslichen Kohlenhydrate, der Saccharose, Maltose, Lactose, Dextrine, von Gesamtfett, Halbmikrobuttersäurezahl, Theobromin, Lecithinphosphorsäure, Cholesterin, ferner eine Methode zur Bestimmung der diastatischen Kraft. Bei der Halbmikrobuttersäurezahl ist zu beachten, daß zur Verseifung 0,5 n alkoholische Kalilauge zur Anwendung kommt, die mit 90 Vol.%igem Alkohol hergestellt wird. Bei Verwendung von 95%igem Alkohol wird die Buttersäure zum Teil verestert und entweicht, man erhält also zu niedrige Werte. Der Glycerinzusatz darf erst nach vollständigem Verseifen des Fettes erfolgen, da sonst durch ein Entweichen von Alkohol ebenfalls zu niedrige Werte erhalten werden. Sehr beträchtliche Abweichungen wurden bei der Bestimmung der Lecithinphosphorsäure erhalten. Zu niedrige Resultate werden auf eine unvollständige Extraktion zurückgeführt. Die Verwendung einer Methanol-Chloroformmischung an Stelle von absol. Alkohol zur Extraktion ergab keine besseren Werte. Ein Rückgang des Lecithins nach längerer Lagerung (6 Monate) konnte nicht festgestellt werden. Um die Schwierigkeiten, die sich bei der *Bestimmung der diastatischen Kraft* nach Hadorn-Jungkunz[3] ergeben, zu umgehen,

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **37**, 486–488 (1954). Univ. Athens, Ga. (USA).

[2] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **44**, 348–363 (1953). Lab. V.S.K. (Basel).

[3] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **40**, 416 (1949); vgl. diese Z. **132**, 212 (1951).

wird ferner folgende Methode angegeben, bei der keine Klärung der Lösung vorgenommen wird.

Arbeitsvorschrift. 5 g des Nährmittels werden in einem 100 ml-Meßkolben in dest. Wasser kalt gelöst, die unlöslichen Bestandteile läßt man absitzen. Man gibt in zwei 100 ml-Meßkolben zu je 50 ml 2%iger Stärkelösung je 2,5 ml Acetatpufferlösung (p_H 4,3). Nachdem die Kolben 15 min auf 20° C eingestellt wurden, gibt man 5 ml der Nährmittellösung in den ersten Meßkolben, schüttelt um und erwärmt beide Kolben im Wasserbad (30 min auf 20° C). Anschließend gibt man jeweils 2,5 ml n Natronlauge zu und jetzt zum zweiten Meßkolben ebenfalls 5 ml Grundlösung (Blindprobe). Man füllt zur Marke auf. Die Lösungen sollen alkalisch reagieren. Die Zuckerbestimmung muß sofort ausgeführt werden. Dazu gibt man nach Hadorn und v. Fellenberg[1] in weiten Reagensgläsern (20/160 mm) 15 ml Wasser, 5 ml frisch bereitete Fehling-Mischung, dann 5 ml der unfiltrierten, ungeklärten Mischung (entspr. 12,5 mg Nahrmittel). Nachdem 5 min im siedenden Wasserbad erhitzt wurde, wird abgekühlt, zentrifugiert, das Cu_2O in einer NaCl—HCl-Lösung gelöst und jodometrisch bestimmt. — 1 ml 0,02 n Jod ~ 1,14 mg Maltose (H_2O-frei). Dabei ist die Differenz zwischen Hauptversuch und Blindwert zu berücksichtigen. Diese titrimetrische Zuckerbestimmung ist der gravimetrischen Bestimmung vorzuziehen, da das Cu_2O teilweise sehr schwer zu filtrieren ist.

Doris Heiligmann.

Die Bestimmung von Diacetyl in Nahrungs- und Genußmitteln nach einem von D. T. Englis, E. J. Fisch und Sh. L. Bash[2] angegebenen Verfahren erfolgt durch Überführung dieser Verbindung in Dimethylglyoxim, das im UV-Gebiet bei 226 mμ eine scharfe, intensive Absorptionsbande besitzt. Die Absorption folgt dem Beer-Lambertschen Gesetz. Diacetylgehalte von 0—10 μg/ml können auf Grund der Absorptionsmessung zuverlässig erfaßt werden. Die Ergebnisse stimmen gut mit den Zahlen überein, die nach dem gravimetrischen Nickeldimethylglyoximverfahren erhalten werden. — *Ausführung.* Eine Einwaage der Probe, etwa 0,1—1,0 mg Diacetyl entsprechend, wird zuerst in üblicher Weise destilliert. Das Destillat versetzt man mit 20 ml 10%iger Hydroxylaminhydrochloridlösung und 10 ml 40%iger Natriumacetatlösung und erhitzt 1 Std auf 85° C (oder läßt über Nacht bei Zimmertemperatur stehen), wodurch die Überführung in Dimethylglyoxim erfolgt. Dann verdünnt man auf 100 ml und ermittelt die Absorption bei 226 mμ. Zum Vergleich benutzt man eine Blindlösung, die die gleichen Reagensmengen enthält. Die Eichkurve wird mit einer Standardlösung von reinem Dimethylglyoxim gewonnen.

H. Freytag.

F. M. Byer[3] verwendet für *den Nachweis von Diacetyl und Acetylmethylcarbinol* in gefrorenem, konzentriertem *Orangensaft* eine Modifikation der Methode von E. C. Hill, F. W. Wenzel und A. Barreto[4], die auf einer Farbreaktion von Diacetyl mit Kreatin und α-Naphthol beruht. Um Störungen zu umgehen, die durch die Färbung des Saftes auftreten können, und um die Methode empfindlicher zu gestalten, empfiehlt Verf. die Destillation des Fruchtsaftes vor der eigentlichen Bestimmung. — *Arbeitsweise.* Man destilliert 300 ml Orangensaft, dessen Konzentration 12° *Brix* betragen soll. 25 ml des Destillats werden filtriert und in einem

[1] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **36**, 359 (1945); vgl. diese Z. **137**, 50 (1952/53).

[2] Analyt. Chemistry **25**, 1373—1375 (1953). Univ. Urbana, Ill. (USA).

[3] Food Technol. **8**, 173—174 (1954). Florence Foods, Inc., Florence Villa, Florida (USA).

[4] Food Technol. **8**, 168 (1954).

Reagensglas (25 × 200 mm) zuerst mit 10 ml auf −18° C gekühlter Naphtholösung (5 g α-Naphthol in 100 ml Isopropylalkohol) und dann 4 ml auf −18° C gekühlter, kreatinhaltiger Natriumhydroxydlösung versetzt (man löst 40 g NaOH mit destilliertem Wasser zu 100 ml auf und fügt 2 g Kreatin zu). Man verschließt das Glas, schüttelt ½ min und photometriert 1 min nach Reagenszusatz gegen destilliertes Wasser bei 550 mμ. Nach 30 min wird die Extinktion abermals abgelesen. Mit Hilfe einer Diacetyllösung wird eine Eichkurve aufgestellt. Da die Farbausbildung bei Acetylmethylcarbinol erst nach 30 min erreicht wird im Gegensatz zu Diacetyl, dessen Farbintensität schon nach 60 sec vollständig ist, kann aus der Differenz der beiden Bestimmungen der Betrag an Acetylmethylcarbinol errechnet werden. Bei der Berechnung muß ferner berücksichtigt werden, daß bei der Bestimmung des Fruchtsaftes eine Konzentration der beiden Verbindungen erfolgt, und zwar bei Diacetyl ungefähr auf das 8fache, bei Acetylmethylcarbinol auf das Doppelte. Die Methode erlaubt nur eine annähernde Bestimmung, sie ermöglicht aber die Erfassung sehr kleiner Mengen und läßt auf Grund dieser Empfindlichkeit eine Zersetzung des Fruchtsaftes schon im Anfangsstadium erkennen.

Doris Heiligmann.

Über die Bestimmung der freien Galacturonsäure in Citrusfrüchten und Citrusprodukten berichten V. V. Almendinger, C. A. Dillman und C. G. Beisel[1]. Die vorgeschlagene modifizierte Methode[2] beruht auf der Farbreaktion der Uronsäuren mit Naphthoresorcin nach Tollens. Vergleichende Versuche zeigten, daß die verschiedentlich vorgeschlagene Carbazolmethode[3], nicht ausreichend empfindlich ist. Auf Grund von Untersuchungen an californischen Citrusfrüchten stellten Verf. fest, daß der Gehalt an Galacturonsäure nicht als Maß für den Reifezustand oder für die innere Beschaffenheit dieser Früchte dienen kann. — *Arbeitsvorschrift.* Proben, die nicht sterilisiert wurden, werden 1 min zur Inaktivierung der Enzyme auf 85° C erhitzt und abgekühlt. 125 ml der Probe werden in einem 250 ml-Meßkolben mit Aceton stufenweise versetzt und umgeschüttelt, nach 10 min langem Stehen füllt man mit Aceton zur Marke auf. Nach Absitzen des Niederschlags wird filtriert, 200 ml des Filtrats werden bis zu 100 ml eingedampft. Man entfärbt die Lösung bei ungefähr 80° C durch Zugabe von 1 g Aktivkohle, kühlt ab und filtriert. Zur Reinigung wird die Anwendung eines Ionenaustauschers empfohlen (Duolite C 3 Kationharz und A 4 Anionharz). Anschließend eluiert man die Galacturonsäure mit 75 ml Salzsäure (1 : 9) und spült mit 125 ml Wasser nach. Die ersten 10 ml werden verworfen. Man füllt zu 200 ml auf, gibt 1,0 ml dieser Lösung in einen 25 ml Standzylinder, fügt 2 ml konz. Salzsäure und 2 ml Naphthoresorcin zu, schüttelt durch und erwärmt 3½ Std auf einem Wasserbad bei genau 50° C. Nachdem gekühlt wurde, gibt man je nach der Galacturonsäurekonzentration 10 oder 20 ml Äther zu, schüttelt 5—7 min, läßt 4 min stehen und dekantiert die Ätherschicht in ein Reagensglas, das 0,5 g wasserfreies Natriumsulfat enthält. Man schüttelt durch, läßt wiederum 2 min stehen und colorimetriert die klare Ätherlösung gegen eine ebenso (ab der Anwendung der Ionenaustauscher) behandelte 0,5%ige Citronensäurelösung bei 550 mμ. Zur Aufstellung der Eichkurve versetzt man Lösungen von je 250 mg Citronensäure mit entsprechenden Mengen Galacturonsäurelösung (0,25 mg Monohydrat je ml) und füllt auf 50 ml auf. Die Endkonzentration soll 5—60 μg/ml Galacturonsäure betragen.

Doris Heiligmann.

[1] Food Technol. **8**, 86—88 (1954). Real. Gold Citrus Products, Anaheim, Calif. (USA).

[2] Vgl. Mills, P. A., J. Assoc. off. agric. Chemists **34**, 513 (1951); **35**, 520 (1952).

[3] Vgl. diese Z. **142**, 144 (1954).

Über die Untersuchung von Citrussäften berichtet R. H. Morgan[1]. Zur Untersuchung kamen zahlreiche Proben Citronen-, Orangen- und Grapefruitsaft. Die erhaltenen Werte der Aschebestimmung, Alkalität der Asche und der Phosphatbestimmung werden untereinander sowie mit den von J. Stern[2] veröffentlichten Analysendaten verglichen. *Arbeitsweise.* Zur Bestimmung der Alkalität der Asche löst man die aus 25 oder 50 ml der filtrierten Probe bei der niedrigst möglichen Temperatur hergestellte Asche in 20 ml 0,1 n Salzsäure auf, kocht auf und titriert nach dem Abkühlen gegen 0,1 n Natronlauge mit Methylorange als Indicator zurück. 1 ml 0,1 n Salzsäure = 0,00691 g K_2CO_3. Phosphat kann direkt aus dieser Lösung nach der Methode von Peyl, die von C. L. Hinton und Macara[3] modifiziert wurde, bestimmt werden, indem man genau 10 ml neutralisierte Calciumchloridlösung (100 g Calciumchlorid krist. werden in 50 ml Wasser gelöst) zur obigen Titrierflüssigkeit zugibt, und dann die Titration gegen Phenolphthalein bis zur beständigen Rosafärbung fortsetzt. 1 ml 0,1 n Natronlauge entspricht 0,00355 g P_2O_5. Die Bestimmung von Schwefeldioxyd wird nach der Methode von Monier-William durchgeführt. Man destilliert hierbei die Probe aus salzsaurer Lösung in eine Vorlage, die 4%ige Wasserstoffperoxydlösung enthält. Die so erhaltene Schwefelsäure wird gegen 0,1 n Natronlauge mit Bromphenolblau als Indicator titriert. 1 ml 0,1 n Natronlauge entspricht 0,0032 g SO_2. Doris Heiligmann.

Zur Bestimmung des Albumin-Aminostickstoffs in Fruchtsäften, Fruchtsirupen und Kräuterweinen veröffentlichen S. N. Mitra und S. C. Roy[4] eine Modifikation der früher ausgearbeiteten Methode zur Bestimmung des Albuminstickstoffs in Weinessig[5]. Die Methode erlaubt eine ungefähre Bestimmung des Gehaltes an Obstkonzentrat und kann somit zur Unterscheidung von reinen Fruchtsäften und von ausschließlich künstlichen Produkten dienen. Verf. konnten auf Grund von Untersuchungen an einer Reihe der verschiedensten Obst- und Gemüsesäfte eine allgemeine Wechselbeziehung zwischen dem Gesamtstickstoffgehalt und dem Albumin-Aminostickstoff beobachten. — *Arbeitsvorschrift.* 5 g der Probe werden genau neutralisiert. Nach der 1. Destillation und dem Hinzufügen von 50 ml alkalischer $KMnO_4$-Lösung fügt man noch zusätzlich 4 g festes $KMnO_4$ zu, um die Reduktionswirkung der vorhandenen Zucker auszuschalten, und setzt die Destillation fort. Im übrigen verfährt man wie bei Weinessig angegeben[5].

Doris Heiligmann.

Zur Bestimmung des p_H-Wertes und des Pufferungsvermögens in Flüssigkeiten wie Wein erörtern N. Roussopoulos und M. A. Demolon[6] die Beziehung zwischen der H-Ionenkonzentration, der Titrationsacidität und der Aschenalkalität im Wein. Bezeichnet man mit p_K den negativen Logarithmus der Dissoziationskonstanten der Säuren, mit *(A)* die Alkalität der Asche, mit *(AH)* die Titrationsacidität in Milliäquivalent je Liter, dann gilt: $p_H = p_K + \log (A)/(AH)$. Aus dieser Formel kann der mittlere p_K-Wert der vorhandenen Säuren berechnet werden. Verf. fanden an Bordeauxweinen den durchschnittlichen Wert von $p_K = 3{,}9$. Unter Berücksichtigung dieses Wertes kann man umgekehrt den p_H-Wert aus den Titrationsergebnissen berechnen. Man erhält annähernd stimmende

[1] Food **23**, 286—287 (1954).
[2] Analyst (London) **68**, 44 (1943).
[3] Analyst (London) **59**, 268 (1934).
[4] Analyst (London) **78**, 681 (1953). School of Tropic. Med., Calcutta (Indien).
[5] Mitra, S. N.: Analyst (London) **78**, 499 (1953); vgl. diese Z. **142**, 227 (1954).
[6] C. R. Acad. Sci. (Paris) **237**, 749—750 (1953).

Werte. Für das Pufferungsvermögen als Maß für die Veränderlichkeit der H-Ionenkonzentration wurde folgende Beziehung gefunden:

$$\frac{dB}{dp_H} = 2{,}303 \frac{(A)(AH)}{(A) + (AH)}.$$

dB ist die Menge starker Base welche, dem Milieu zugesetzt, die p_H-Änderung dp_H bewirkt. Wie die Gleichung zeigt, ist das Pufferungsvermögen unabhängig von der Dissoziationskonstanten der vorhandenen Säuren; es ist proportional der Gesamtkonzentration der schwachen Säuren. Nach Angaben der Verf. schwankt das Pufferungsvermögen zwischen 20 und 58 ml n NaOH-Lösung je Liter.

Doris Heiligmann.

Zur densimetrischen Bestimmung der Alkoholgrade im Wein macht P. Jaulmes[1] Bemerkungen. Er weist auf die Unstimmigkeiten der Korrekturtabellen für den Temperatureinfluß hin und bringt eine neue Tabelle, die für den Gebrauch der Alkoholometer (über 80 g) und der Pyknometer aus gewöhnlichem Glas bestimmt ist. Grundsätzlich empfiehlt der Verf., von dem Gebrauch der Aräometer (Alkoholometer) zur Dichtebestimmung überhaupt abzusehen und an ihrer Stelle die viel genauere Dichtebestimmung im Pyknometer anzuwenden. Pyknometer aus Pyrexglas sind denen aus gewöhnlichem Glas vorzuziehen. Sie erfordern allerdings eine besondere Korrekturtabelle, die noch aufzustellen ist. Die Ausführung der Dichtebestimmung wird sehr genau beschrieben, außerdem finden sich in der Arbeit historische Hinweise auf die Arbeiten von Gay Lussac über die Alkoholbestimmung im Wein.

In Zusammenhang mit den vorstehenden Untersuchungen weisen P. Jaulmes und R. Marignan[2] darauf hin, daß die Alkoholbestimmungen im Wein in verschiedenen Ländern zu voneinander merklich abweichenden Werten führen, weil die Dichten in den einzelnen Ländern nicht auf die gleiche Temperatur bezogen sind, in manchen Vorschriften der Luftauftrieb berücksichtigt wird, in anderen nicht usw. Um zu einer einheitlichen Beurteilung der Weine zu kommen, veröffentlichen die Verf. eine Vergleichstabelle, die eine Umrechnung der verschiedenen Werte ineinander ermöglicht. Die Tabelle ist eine Vervollständigung früherer Aufstellungen dieser Art.

H. Kurtenacker.

Bei der Bestimmung der flüchtigen Ester in Weinen, Weinbränden usw. wendet K. Hennig[3] Anionenaustauscher an, um die im alkoholischen Destillat störende schweflige Säure, Essigsäure oder Kohlensäure zu entfernen. — *Ausführung.* Man versetzt 100 ml Wein oder 50 ml Weinbrand mit 25 ml Wasser und wenig Tannin, destilliert in einem 250 ml-Rundkolben bis auf 20 ml ab und gibt das Destillat auf eine Adsorptionssäule, die 25—30 ml Lewatit MI enthält, das mit 2%iger Natronlauge aktiviert und mit Wasser gegen Phenolphthalein neutralgewaschen wurde. Das durchgelaufene Destillat wird mit alkoholischer 0,1 n KOH-Lösung neutralisiert (Phenolphthalein), mit genau 5 ml alkoholischer 0,1 n KOH-Lösung versetzt und 1 Std am Rückflußkühler erhitzt. (Die rote Farbe muß erhalten bleiben.) Nach dem Abkühlen und Ausspülen des Kühlers mit kohlensäurefreiem Wasser gibt man genau 5 ml 0,1 n Salzsäure zu und titriert die überschüssige Säure zurück.

[1] Ann. Falsificat. Fraudes **46**, 84—95 (1953); **47**, 191—192 (1954). Faculté de Pharmacie, Montpellier (Frankreich).

[2] Ann. Falsificat. Fraudes **46**, 336—344 (1953).

[3] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **97**, 457—460. Inst. Weinchemie, Bioch., Geisenheim/Rhg.

Der Estergehalt der Weine wird mit 75—150 mg/l angegeben. Bei französischen und deutschen Weinbränden liegt der Estergehalt zwischen 340 und 430 mg/l berechnet als Äthylacetat. Weinbrandverschnitte haben einen niedrigen Gehalt (100- 170 mg l). Bestimmt man bei Weinbränden nach ihrer fraktionierten Destillation den Estergehalt in den verschiedenen Fraktionen und trägt diesen in einem Diagramm in Abhängigkeit von der Fraktion auf, so erhält man Kurven, die für das zur Weinbrandherstellung benutzte Ausgangsmaterial charakteristisch sind und zur Unterscheidung von echten Weinbränden und Verschnitten dienen können.

J. Koch.

Für die Bestimmung eines Vanillinzusatzes in Dessertweinen modifizieren H. Grohmann und F. H. Mühlberger[1] die papierchromatographische Methode nach K. G. Bergner und H. Sperlich[2]. Die Methode gestattet, geringste Mengen Vanillin (0,10 μg) im Wein größenordnungsmäßig zu bestimmen, die in dieser Menge organoleptisch nicht mehr festzustellen sind. Außerdem ermöglicht die Methode mit Hilfe einer Reihe Vergleichslösungen den Vanillingehalt annähernd anzugeben. Um festzustellen, ob bei der Anreicherung des Vanillins aus der Probe (Extraktion mit Äther unter Verwendung eines Kugelaufsatzes) kein Verlust an Vanillin eintritt, wurden verschiedene Dessertweine, denen eine bestimmte Menge Vanillin zugesetzt wurde, gegen eine Reihe reiner Vanillinlösungen verglichen; ein Vanillinverlust konnte dabei nicht festgestellt werden. Zur Überprüfung und Feststellung des natürlichen Vanillingehaltes in Wein kam eine Reihe der verschiedensten ausländischen Dessertweine zur Untersuchung, dabei wurde ein Vanillingehalt bis zu 0,25 mg im Liter festgestellt. Bei mehr als 0,5 mg Vanillin im Liter besteht der Verdacht eines Zusatzes. Um den R_f-Wert von Vanillin zu erhöhen, kam als Lösungsmittel eine Mischung aus Petroläther und Äther (2:1) zur Anwendung, dadurch ergibt sich ein R_f-Wert von 0,62. Die Ausbildung scharf begrenzter Flecken kann erreicht werden durch Sättigen des Papiers (Schl. & Sch. 2043b) mit Wasser bis zu 15%. Um jegliche Fehlermöglichkeiten, die durch Schwankungen des Wassergehaltes auftreten können, zu umgehen, wird die Herstellung einer Mischprobe empfohlen unter Anwendung von 2 μl 1%iger alkoholischer Vanillinlösung. Als Sprühreagens kam eine salzsaure gesätt. Hydrazinsulfatlösung zur Anwendung. Mit Hilfe einer Konzentrationsreihe (0,1—20 μg) kann unter Berücksichtigung der Farbintensität und der Fleckengröße eine ungefähre Aussage über die Menge des Vanillingehaltes gemacht werden. Als Erfassungsgrenze wird 0,07 μg Vanillin angegeben, im UV-Licht konnte eine größere Empfindlichkeit festgestellt werden (0,02 μg). Doris Heiligmann.

Eine colorimetrische Methode zur Kupferbestimmung in Weinen mit 2,2′-Dichinolyl (Cuproin) führt E. Peynaud[3] durch. Dieses Reagens spricht auf Kupfer 100mal empfindlicher an als Ammoniak, 10mal empfindlicher als Diäthyldithiocarbaminat und 4mal empfindlicher als Dithizon. Ferner ist es nach J. Hoste[4] besonders spezifisch für Kupfer; 55 untersuchte Elemente störten, auch bei zum Teil 10000fachem Überschuß nicht, darunter Fe^{2+}, Ni und Co. Entscheidend für die

[1] Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. **50**, 183—186 (1954). Landw. Versuchsstation u. Chem. Untersuchungsanst. Speyer.

[2] Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. **47**, 134 (1951).

[3] Chim. analytique **36**, 187—190 (1954). Station agron., oenolog., Bordeaux (Frankreich).

[4] Meded. Kon. vlaamse Acad. Wetensch. (België) **11**, 8 (1949); Anal. chim. Acta (Amsterdam) **4**, 23 (1950); vgl. diese Z. **134**, 201 (1951/52). Siehe auch Guest, R. J.: Analyt. Chemistry **25**, 1484 (1953); vgl. diese Z. **143**, 45 (1954).

Bestimmung ist die quantitative Reduktion des Cu^{II}-Ions zu Cu^{I}. Nach einer Diskussion der verschiedenen Reduktionsmittel gibt der Verf. für die Kupferbestimmung in Weinen folgende *Arbeitsvorschrift*. 5 ml Wein gibt man in einen Schütteltrichter, fügt 0,5 g Hydroxylammoniumchlorid, 0,5 g Natriumacetat, 5 ml des Reagenses (0,2 g 2,2′-Dichinolyl in 1000 ml Amylalkohol) hinzu und schüttelt 1 min. Man läßt absitzen und filtriert gegebenenfalls die amylalkoholische Phase durch ein Faltenfilter. Die purpurne Farbe des Cu^{I}-2,2′-Dichinolylkomplexes ist, auch im Licht, mehrere Stunden stabil. Diese Lösung wird gegen eine gleich behandelte mit Amylalkohol ausgeschüttelte Weinprobe ohne 2,2′-Dichinolylzusatz gemessen. Das Beersche Gesetz ist unter diesen Bedingungen von 0—5 μg Cu/ml streng erfüllt. Bei höheren Cu-Konzentrationen wird die Ausgangslösung entsprechend verdünnt. Die Anwesenheit von Alkohol stört die Bestimmung nicht. Die Genauigkeit der Methode wird auch in Gegenwart von anderen Schwermetall-Ionen mit einem Fehler von 1% angegeben. Wegen der großen Empfindlichkeit des Reagenses für Cu sind vorher alle Reagenzien auf Kupfer zu prüfen und unter Umständen zu reinigen. Als weiteres Reduktionsmittel für Cu^{II}-Ionen schlägt Verf. Cystein (2,5%ig als Chlorhydrat) in 0,5 n Salzsäure vor. Auch dann sind die Werte ausgezeichnet; nur bei rot und rosa gefärbten und bei jungen Weinen versagt diese letzte Methode, weil bei p_H 1 Farbstoffe des Weines mit Amylalkohol extrahiert werden. H. Specker.

Zur colorimetrischen Bestimmung von Äthylendiamintetraacetat in Wein veröffentlicht G. Séris[1] eine Methode, bei der zum Unterschied von der Methode von A. Darbey[2] nicht Nickel sondern Kobalt als Komplexbildner verwendet wird. Dies ermöglicht eine vereinfachte Arbeitsweise: 20 ml Wein werden durch Kohle entfärbt, nach frühestens 2 Std abfiltriert und zu 10 ml des Filtrats 5 Tropfen Essigsäure und 2 Tropfen einer 2%igen Kobaltnitratlösung gegeben. Man erwärmt 1/4 Std, kühlt auf 40° C ab, fügt 0,5 ml Perhydrol zu, mischt und erwärmt bis zur Zersetzung des Wasserstoffperoxyds. Man läßt langsam auf Zimmertemperatur abkühlen und mißt die Farbintensität bei 540 mμ. Die rosaviolette Farbe ist über mehrere Stunden beständig bei einer Erfassungsgrenze von 20 mg/l.

Doris Heiligmann.

Eine refraktometrische Schnellbestimmungsmethode von Äthanol in *Tinkturen*, *Spirituspräparaten*, *Branntwein*, *Wein*, *Bier*, *Most* und *Likören* wurde von R. Fischer und F. Kolmayr[3] ausgearbeitet. Das Prinzip dieses Verfahrens besteht in einer reinigenden Fällung der zu untersuchenden Lösung, worauf man den Äthylalkohol mit Kaliumcarbonat aussalzt und mit Benzol ausschüttelt. Der Alkoholgehalt der benzolischen Lösung wird refraktometrisch mit Hilfe von entsprechenden Eichkurven erfaßt. — *Arbeitsweise*. 5 ml der betreffenden *Tinktur* versetzt man mit 10 ml Fällungsmittel. Als solche benutzt man, je nach Tinktur, (vgl. Tabelle im Original) *gesättigte Lösungen von Bleiacetat*, *Pikrinsäure*, *Natriumthiosulfat*, 10%*ige Natronlauge* und fallweise *Asbest* mit Wasser. Man schüttelt 1—2 min und filtriert nach dem Absetzen des Niederschlags durch Asbest. Genau 5 ml des Filtrats sättigt man mit Kaliumcarbonat und schüttelt 1—2 min mit 2,5 ml Benzol. Etwaige Emulsionen zerstört man durch Zentrifugieren. Von der klaren benzolischen Lösung bringt man 2—3 Tropfen ins Refraktometer. Eine Bestimmung dauert 15—20 min. *Spirituspräparate* behandelt man zur Analyse ebenso, nur entfernt man die hier störenden ätherischen Öle durch Verdünnen der Probe mit Wasser (1 + 2), Schütteln mit Asbestfiltermaterial und Filtrieren. Von *Wein*, *Branntwein*, *Most* und *Bier*

[1] Ann. Falsificat. Fraudes **47**, 29—30 (1954). Service Répression Fraudes, Paris.
[2] Analyt. Chemistry **24**, 373 (1952). vgl. diese Z. **137**, 383 (1952/53).
[3] Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **93**, 54—61, 87—92 (1954). Univ. Graz.

nimmt man 10—15 ml, die man mit etwa 0,03–0,05 g festem Bleiacetat versetzt und 1—2 min kräftig schüttelt. Nach dem Absetzen des Niederschlags filtriert man durch Asbest und behandelt 5 ml des Filtrates wie angegeben. *Destillierte Branntweine und Rum* können unmittelbar untersucht werden. — Bei niederen Alkoholkonzentrationen betragen die Fehler etwa 0,1—0,2%, bei höheren etwa 0,5—1,0%. Statt mit einem Refraktometer kann der Brechungsindex auch mit der Glaspulvermethode[1] bestimmt werden. Um mit dieser Methode alle Alkoholgehalte zu erfassen, benötigt man ein Glaspulver mit n_D 1,4339 und ein Lithiumfluoridpulver mit n_D 1,3918. Man stellt Eichkurven auf, indem man die charakteristischen Temperaturen gegen die betreffenden Alkoholwerte (Vol.- oder Gew.-%) aufträgt. Zur Beleuchtung dient immer eine Natriumdampflampe. — Die Verf. stellten noch fest, daß die beim *Nachweis von Methanol* von R. Opfer-Schaum[2] als p-Brombenzoesäureester manchmal beobachteten hochschmelzenden Kristalle p-Brombenzoesäure sind. Weitere Einzelheiten sind dem Original zu entnehmen. H. Freytag.

Zur Bestimmung von Acetaldehyd in Spirituosen geben P. Jaulmes und J. C. Dieuzede[3] in Anlehnung an die früher veröffentlichte Bestimmungsmethode von Acetaldehyd[4] ein Verfahren an, nach dem in Spirituosen der *freie* und der *in Acetalform gebundene Acetaldehyd* erfaßt werden kann. Die Acetale werden hydrolytisch gespalten, so daß der Aldehyd an Bisulfit gebunden werden kann. In saurem Milieu wird dann das überschüssige Bisulfit zerstört und der Aldehyd bei p_H 9,5 jodometrisch titriert. *Arbeitsweise. Bestimmung der Gesamtaldehyde.* In einem 500 ml-Schliffkolben werden 300 ml abgekochtes oder entlüftetes Wasser mit 10 ml Bisulfitlösung [15,0 g Kaliummetabisulfit + konz. Salzsäure (D 1,18) mit Wasser auf 1 l] versetzt und nach Zugabe von 50 ml der zu untersuchenden Spirituose geschüttelt und 15 min stehengelassen. Man fügt dann 10 ml einer 20%igen Lösung von $Na_3PO_4 \cdot 12\,H_2O$ zu, schüttelt um und läßt abermals 15 min stehen. Schließlich versetzt man das Reaktionsgemisch mit 10 ml verdünnter Salzsäure (1 + 3), gibt 3—4 ml Stärkelösung zu und titriert mit 0,1 n Jodlösung bis zur Blaufärbung. Nun gibt man 10 ml Boratpuffer (100 g Borsäure + 170 g KOH im Liter) zu und titriert erneut mit 0,1 n Jodlösung bis zum Wiederauftreten der Blaufärbung. Bei einem Verbrauch von n ml Jodlösung errechnet sich der Gehalt an Gesamtaldehyd mit 2,24 n mg. Da trotz Hydrolyse 2% Acetaldehyd noch gebunden bleiben, muß der erhaltene Wert um 2% vermehrt werden. Bei Bestimmung in rektifizierten 95%igem Alkohol beträgt die Korrektur 4%[5]. *Bestimmung der freien Aldehyde.* Zu 100—200 ml Wasser gibt man in der vorstehend beschriebenen Weise die Bisulfit- und die Natriumphosphatlösung sowie die 50 ml der Spirituose und titriert direkt mit der Jodlösung. J. Koch.

Zur Bestimmung der Acetale neben freien Aldehyden in Spirituosen, wird von G. Haeseler und J. Vogl[6] empfohlen, die Aldehydbestimmung im alkalischen

[1] Kofler, L., u. A. Kofler: Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische, Innsbruck 1953; Fischer, R., u. G. Kocher: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **32**, 173 (1944); vgl. auch Fischer, R. Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **28**, 173 (1940); vgl. diese Z. **124**, 390 (1942).

[2] Dtsch. Apotheker-Ztg. **57**, 277 (1942).

[3] Ann. Falsificat. Fraudes **47**, 9—14 (1954).

[4] Jaulmes, P., u. Espezel: Bull. Pharmac. Sud-Est. **1932**, 295; Ann. Falsificat. Fraudes **28**, 325 (1935); vgl. diese Z. **120**, 48 (1940).

[5] Peynaud, E., u. Maurie: Bull. Office int. Vin. **118**, 42 (1938); Riebéreau-Gayon, J., u. E. Peynaud: Bull. Office int. Vin. **118**, 42 (1938).

[6] Z. Lebensm.-Unters. u. -Forsch. **97**, 460—470 (1953). Inst. Gärungsgew., Berlin.

Medium mit Nitroprussidnatrium und Piperidin auszuführen und das auf 40 Vol % (± 0,4%) gestellte Ausgangsmaterial einmal direkt und zum andern nach Säurespaltung zu verwenden. Bei der direkten Bestimmung werden nur die freien Aldehyde erfaßt, nach der Säurehydrolyse aber Acetate und Aldehyde gemeinsam. Der bei der Nitroprussidnatrium-Piperidinreaktion zunächst auftretende blaue Farbton bleibt unbeachtet, colorimetriert wird der beständige, aber später auftretende gelbbraunrote Ton. *Arbeitsweise.* 1. *Aldehydbestimmung im alkalischen Milieu.* 10 ml der auf 40 Vol % gestellten alkoholischen Flüssigkeit (Höchstgehalt 50 mg Aldehyd) werden mit genau 0,75 ml einer 0,1%igen wäßrigen Nitroprussidnatriumlösung und genau 0,25 ml Piperidin „gereinigt Merck" versetzt. Nach 1stündigem Stehen im Wasserbad bei 20° C wird die gelbbraunrote Färbung colorimetriert (Eichkurve bis 50 mg Aldehyd in der Arbeit). 2. *Säurespaltung.* 40 ml der 40 Vol %igen alkoholischen Flüssigkeit werden mit 0,5 ml n Schwefelsäure 1 Std bei Zimmertemperatur gehalten, dann mit 0,5 ml n NaOH-Lösung genau neutralisiert und der Nitroprussidnatriumreaktion unterworfen. Die Untersuchungen ergaben, daß in Spirituosen der Gehalt an freiem Aldehyd zwischen 58 und 1710 mg/l, an Acetal zwischen 32 und 1300 mg/l, berechnet auf reinen Alkohol, schwankt. Der Gehalt an gebundenem Aldehyd, bezogen auf Gesamtaldehyd, bewegt sich zwischen 11 und 22%. J. Koch.

Zur Schnellbestimmung der chemischen Reinheit von Wasser, welches zum Verdünnen von Spirituosen verwendet wird, dient nach J. Lafon[1] zweckmäßig die Messung der elektrischen Leitfähigkeit. Der Verf. beschreibt eine einfache Apparatur, die aus einem Mikroamperemeter, einem Widerstand von 3000 Ohm, einem Potentiometer von 500 Ohm und 2 Elektroden aus nicht oxydierbarem Stahl besteht. Die Messung wird bei 15—20° C mit 2—3 mA und 4 V durchgeführt. Wenn das Wasser genügend rein ist, darf der Ausschlag auf der in 100 Teile geteilten Skala des Mikroamperemeters nicht größer als 40 sein. Naturgemäß erhält man bei dieser Messung nur Aufschluß, ob Verunreinigungen vorhanden sind, aber nicht, welcher Art sie sind. G. Denk.

Zur quantitativen Bestimmung von organisch gebundenem Brom in Bier und Milch eignet sich nach A. M. Piette[2] die Reaktion von G. Denigès und L. Chelle[3] nicht, weil die Violettfärbung des Reaktionsgemisches bei gleichem Bromgehalt verschiedene Intensität besitzt. Ersetzt man jedoch die benutzte konz. Schwefelsäure durch 50%ige, so reicht dies zur Oxydation der Bromwasserstoffsäure aus, ohne daß es zu lokalen Erhitzungen käme, die Bromverluste verursachen. Die Empfindlichkeit beträgt 3,5 μg Br je 10 ml zu untersuchender Flüssigkeit. *Arbeitsweise.* Zu 10 ml Prüfflüssigkeit gibt man unter Schütteln 8 Tropfen Salzsäure (D 1,19), 8 Tropfen 10%ige Kaliumchromatlösung und 2 ml 50%ige Schwefelsäure, mischt mit 2 ml Fuchsinreagens und schüttelt 1 min lang mit 2 ml alkoholfreiem Chloroform. Das *Fuchsinreagens* stellt man her, indem man zu 10 ml einer wäßrigen 1‰igen Fuchsinlösung 100 ml eines kalten Gemisches von 1 Vol. konzentrierter Schwefelsäure und 20 Vol. destilliertem Wasser zusetzt und 1 Std bis zur Entfärbung stehen läßt. Die vergleichenden Versuche wurden an Bier und Milch durchgeführt, denen Monobromessigsäure oder deren Äthylester in bestimmter Menge zugegeben worden war. Die vorbereitende Verarbeitung des Bieres zur Brombestimmung erfolgte a) nach G. Eeckhout[4], b) nach der Vorschrift einer holländischen Brauerei (Destillation des Bieres, Kochen des Destillats in alkalischem Milieu, Verdampfen,

[1] Ann. Falsificat. Fraudes **46**, 254—258 (1953). Station Viticole, Cognac (Frankr.)

[2] Ann. Falsificat. Fraudes **46**, 172—175 (1953). Lab. Intercommunal Chim. Bactér., Brüssel (Belgien).

[3] C. R. Acad. Sci. (Paris) **115**, 1010 (1912). [4] Fermentatio **1948**, 17.

Veraschen des Rückstands, Aufnahme mit Wasser), c) nach einer Extraktionsmethode (Extraktion des Bieres mit Isobutanol, Kochen des alkalisierten Extrakts unter Rückfluß, Destillation, Abdampfen, Veraschen des Rückstands wie vor) sowie d) nach D. Florentin und Munch[1]. Die Milch wurde der von der „Commission belge d étude pour l unification des méthodes d analyse" empfohlenen Behandlung zur Enteiweißung und Klärung unterworfen, der die Methode von Eeckhout angeschlossen wurde. Im zweiten Fall wurde genau so verfahren, nur wurde nach [1] fortgesetzt. Es zeigte sich, daß in Bier und Milch das organisch gebundene Brom im Verlauf von Tagen und Wochen verschwindet, ein Umstand, der vom Analytiker bei Schiedsanaysen beachtet werden muß. H. Freytag.

Die spektrophotometrische Bestimmung der Hopfenbitterstoffe Humulon (Cohumulon) und Lupulon beschreiben G. Alderton, G. D. Bailey, J. C. Lewis und F. Stitt[2]. *Ausführung.* 5 g Hopfen werden mit Petroläther (Kp 30 bis 60 C) im 100 ml-Schüttelzylinder aufgefüllt, 30 min bei Raumtemperatur geschüttelt und bis zur Klärung stehengelassen. Eine entsprechende Abnahme wird mit absolutem Methanol auf das 100 200fache verdünnt und dann mit 1% ihres Volumens an 0,2 n wäßriger Natronlauge vermischt und sofort im Spektrophotometer bei 355, 325 und 275 mμ gegen einen Reagenzienblindansatz in 10 mm-Küvetten gemessen. Die Berechnung der Konzentrationen C (in mg/Liter) erfolgt nach den Gleichungen:

$$C_{\text{Humulon}} = 51{,}56\,A_{355} - 73{,}79\,A_{325} + 19{,}07\,A_{275}$$
$$C_{\text{Lupulon}} = -55{,}57\,A_{355} - 47{,}59\,A_{325} + 5{,}10\,A_{275}.$$

Die Absorptionskoeffizienten werden aus dreifach umkristallisierten Testlösungen unter den gleichen Bedingungen ermittelt. Einzelheiten über die Reinigung entnehme man der Originalarbeit. Die Lupulonfärbung ist unter den angegebenen Bedingungen 3 Monate konstant, während die Humulonfärbungen weniger stabil sind. Diese Lösungen sind zweckmäßig im Dunkeln aufzubewahren und erst kurz vor der Messung mit Methanol zu verdünnen. H. Pohl.

Den Kaliumgehalt verschiedener Essigsorten bestimmt J. Eisenbrand[3] mit Hilfe eines neuen von W. Schuhknecht[4] angegebenen Flammenphotometers. Dieses enthält einen als Durchflußgerät ausgebildeten Zerstäuber, welcher 3– 5 ml Analysenflüssigkeit erfordert, ferner einen Brennerkopf aus hochlegiertem Stahl mit Siebplatte, ähnlich dem Méker-Brenner. Er wird mit 1,5 atü Luftdruck und 0,3 atü Acetylendruck betrieben und brennt sehr ruhig und rückschlagsicher. Für 6,317 mg K_2O, zugeführt als Kaliumchlorideichlösung, werden maximal 150 Skalenteile Ausschlag in der photoelektrischen Meßeinrichtung erreicht. Diese besteht aus Cäsiumvakuumzelle oder auch aus Sperrschichtphotozelle, Kondensor, Galvanometer der Empfindlichkeit $0{,}8 \cdot 10^{-9}$ A und mehreren Potentiometern. Es gelingt mit Hilfe eines Rotfilters der Firma Schott und Genossen die beiden roten Kaliumlinien 766,5 mμ und 769,9 mμ soweit zu isolieren, daß selbst sehr große Überschüsse von Lithium und Calcium nicht stören. Die bei den Essigen gefundenen Kaliumgehalte (89 Proben) liegen innerhalb folgender Grenzen: Weinessig 4 - 50 mg, Weinessigverschnitt 1 15 mg, Alkoholessig 0,1 2,5 mg, Essenzessig 0,02 bis 0,25 mg K_2O je 1 g Essigsäure. Mit Hilfe dieser Grenzwerte gelang es bei 15 von 17 zweifelhaften Fällen eine eindeutige Zuordnung zu einer bestimmten Essigart

[1] Ann. Falsificat. Fraudes **29**, 104 (1936); vgl. diese Z. **109**, 217 (1937).

[2] Analyt. Chemistry **26**, 983—992 (1954). U. S. Dept. Agricult., Albany, Calif.

[3] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **98**, 196—205 (1954). Chem. Unters.-Amt Saarland, Saarbrücken.

[4] Optik **10**, 245 (1953).

vorzunehmen, welche mit den übrigen Analysendaten im Einklang stand. Bei den restlichen 2 Fällen war eine Einschränkung der Möglichkeiten von 4 auf 2 möglich. Die Methode eignet sich zu Serienuntersuchungen und besonders zur Unterscheidung von Essenzessig gegenüber anderen Essigarten. Sie wird zweckmäßig als „quantitative Vorprobe" mit dem passend verdünnten Essig ohne Mineralisierung durchgeführt. Der Einfluß der Säure ist bei der Eichung zu berücksichtigen.

J. Eisenbrand.

Zur Bestimmung der A- und B-Zahl von Fettsäuren nach dem Schweizerischen Lebensmittelbuch sind normalerweise 20 g Fett erforderlich. Von E. Helberg[1] wird eine *Arbeitsvorschrift* gegeben, bei der 5 g Fett zur Untersuchung genügen. Zuerst werden 5 g Fett mit 8 ml Glycerin-KOH (840 g Glycerin, 224 ml 75%ige Kalilauge) verseift. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit Wasser auf 102,3 g erhitzt auf 80° C, läßt 25,8 ml Magnesiumsulfatlösung (150 g/l) einfließen, kühlt nach 10 min langem Stehen bei 80° C rasch auf 20° C ab und filtriert nach 5 min. 100 ml Filtrat werden zur Bestimmung der A-Zahl mit n Schwefelsäure gegen Phenolphthalein neutralisiert, mit 25 ml 0,1 n $AgNO_3$-Lösung versetzt und 2 min kräftig geschüttelt. Nach weiteren 2 min wird filtriert; dann fügt man zu 100 ml Filtrat 5 ml Eisen(III)-ammoniumsulfat (gesättigte Lösung mit dem gleichen Vol. konz. HNO_3 gemischt) und titriert den Silberüberschuß mit 0,1 n Ammoniumrhodanidlösung zurück. Ein Leerwert wird gleichartig behandelt. Die Differenz mit 2 multipliziert ergibt die A-Zahl. Zur Bestimmung der B-Zahl wird die austitrierte Flüssigkeit durch Filtration von Silberrhodanid befreit, der Niederschlag mit Wasser nachgewaschen, bis das Filtrat 150 ml beträgt und mit 50%iger Natronlauge gegen Lackmus alkalisiert. Dann setzt man 1,5—2 g pulverisierte Oxalsäure langsam zu, schüttelt, bis sich der Eisenniederschlag gelöst hat und eine klare, hellgrüne, deutlich saure Lösung entstanden ist. Man gibt 7 ml Wasser und einige Stückchen Bimsstein zu und destilliert bis auf 40 ml ab. Das Destillat wird mit 0,1 Lauge gegen Phenolphthalein titriert. Die Differenz gegen den Leerwert mit 2 multipliziert ergibt die B-Zahl. Bei Proben mit verschiedenem Butterfettgehalt ergeben sich zwischen der Mikro- und Makromethode keine nennenswerten Unterschiede. K. Hinsberg.

Cruciferenöle in Speiseölen. *Die Oxydationsmethode zum Nachweis von Cruciferenölen in Speiseölen* nach H. P. Kaufmann und H. Fiedler[2] wurde von H. Hadorn, R. Jungkunz und K. W. Biefer[3] überprüft und als unzuverlässig befunden. Verf. stellten fest, daß man bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat aus reinen Rapsölen zwar Dioxybehensäure (aus Erucasäure) erhält, daß aber aus rapsölhaltigen Speiseölen stets große Mengen Dioxystearinsäure anfallen, die aus Ölsäure gebildet werden. Durch Erhöhen des $KMnO_4$-Überschusses wird zwar die primär gebildete Dioxystearinsäure zum größten Teil weiter oxydiert, aber auch die Dioxybehensäure zerstört, so daß der Rapsölnachweis mißlingt. Auch durch Variieren anderer Versuchsbedingungen gelang es nicht, Rapsöl in Mengen um 10% in Speiseölen nachzuweisen. H. Sperlich.

In einer weiteren Mitteilung befassen sich H. Hadorn und R. Jungkunz[4] mit dem *Bestimmungsverfahren von Cruciferenöl*, das auf der Anwesenheit von Erucasäure beruht. Die Säure wird als Bleisalz abgeschieden und anschließend jodometrisch titriert. Mit den verschiedenen von Grossfeld u. Mitarb. beschriebenen, auf dem-

[1] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **44**, 386—388 (1953). Chem. Lab., Zürich.

[2] Fette und Seifen **45**, 465 (1938). vgl. diese **Z. 118**, 181 (1939/40).

[3] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **97**, 365—373 (1953). Lab. V. S. K., Basel.

[4] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **44**, 453—466 (1953). Lab. V.S.K., Basel.

selben Prinzip beruhenden Methoden konnten keine befriedigenden Ergebnisse erzielt werden. So erwies sich ein Zusatz an Fettsäuren wie Palmitinsäure und Laurinsäure bei der Bleifällung als unvorteilhaft, ebenso ein Überschuß an Bleiacetat, da dadurch eine Mitfällung der Ölsäure begünstigt wird. Ferner wurden bei erucasäurefreien Ölen wie Haselnuß- und Olivenöl zu hohe Titrationswerte erhalten[1]. Dagegen konnten Verf. mit Hilfe einer modifizierten Methode Titrationswerte bei erucasäurefreien Ölen erhalten, die sämtlich unter 1,0 lagen. Die angegebene Methode erlaubt nur eine annähernde Bestimmung; so können z. B. Rapsölmengen unterhalb 20% in Speiseölmischungen nicht mehr sicher nachgewiesen werden. *Arbeitsweise.* 500 mg Speiseöl werden unter leichtem Sieden 15 min lang am Rückflußkühler unter Zugabe von Siedesteinchen mit 5 ml 0,5 n alkoholischer Kalilauge verseift. Anschließend gibt man 20 ml Bleiacetatlösung (12,5 g krist. Bleiacetat + 2 ml 96%ige Essigsäure mit 80%igem Alkohol auf 1 Liter gelöst), 1 ml 96%ige Essigsäure und 3 ml destilliertes Wasser zu, erhitzt abermals am Rückfluß bis das Gemisch klar wird, und läßt das verschlossene Kölbchen über Nacht bei Zimmertemperatur stehen. Der Inhalt des Kölbchens wird am andern Tag durch ein mit 70%igem Alkohol angefeuchtetes Rundfilter in einem Guß abgenutscht, 2mal mit je 5 ml 70%igem Alkohol nachgespült und die abfiltrierte Bleiseife in einem 300 ml-Erlenmeyer-Kolben durch Erhitzen mit 20 ml einer Alkohol-Essigsäuremischung (gleiche Vol. 96%iger Alkohol und 96%ige Essigsäure) gelöst. Nach dem Abkühlen gibt man 20 ml 0,2 n alkoholische Jodlösung (25,4 g Jod auf 1 Liter 96%igen Alkohol) und 150 ml destilliertes Wasser zu, läßt 3—5 min im Dunkeln einwirken und titriert mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung zurück. Der Titrationswert ergibt sich aus der Differenz zwischen Blindversuch und Hauptversuch. Der Gehalt an Erucasäure wird angegeben als Erucasaurezahl = ml 0,1 n Jodlösung je 500 mg Öl. Doris Heiligmann.

Einen Nachweis der Verfälschung von Butterfett gründen A. Holasek und M. G. Ibrahim[2] auf die Fällung der Fettsäuren als Harnstoffkomplexe. *Arbeitsvorschrift.* Die Fettsäuren werden nach Verseifung des Fettes mit alkoholischer Kalilauge durch Ausathern der angesäuerten Seifenlösung gewonnen. Der Rückstand des Ätherextraktes wird zu 1% in Methanol gelöst. In 40 ml dieser Lösung löst man 5 g Harnstoff unter Erwärmen, kühlt unter der Wasserleitung ab bis zum Auftreten der ersten Kristalle und läßt dann 2 Std im Kühlschrank stehen. Nach Filtrieren durch eine vorgekühlte Nutsche werden die nicht ausgefällten Fettsäuren mit 0,1 n Natronlauge gegen Phenophthalein titriert. Sodann wird der Harnstoffkomplex in 10 ml warmem 50%igem Methanol zerlegt. Nach dem Absaugen bringt man den Rest der Fettsäuren mit 30 ml warmem Methanol in Lösung. Das zur Fällung benützte Kölbchen sowie das Filter werden 2mal mit je 5 ml Methanol nachgewaschen. Die gesammelten Filtrate einschließlich der Waschflüssigkeit werden in gleicher Weise titriert. Das Verhältnis der gefällten zu den nichtgefällten Fettsäuren, gemessen am Verbrauch an 0,1 n Natronlauge, beträgt für Butterfett 3, für Rinderfett 9 und für Schweinefett 10,5. Verfälschungen von Butterfett mit einem dieser Fette müssen sich also an einer Veränderung des für reines Butterfett gültigen Verhältnisses erkennen lassen. L. Acker.

Zum Nachweis eines Margarinezusatzes zur Butter geben J. Prien, J. Desirant und B. Lefèbvre[3] eine quantitative Methode an, die auf der Bestimmung der Stärke aus der Margarine beruht (2 g/kg). Eine quantitative Bestimmung wurde erforderlich, da Verf. feststellen konnten, daß nicht nur mit Margarine

[1] Vgl. auch Kaufmann, H. P., u. H. Fiedler, Fette und Seifen **45**, 465 (1938); vgl. diese Z. **118**, 181 (1939/40). — Bucher, K.: Inaugural-Dissertation Univ. Bern 1951.

[2] Fette u. Seifen **55**, 601—602 (1953). Univ. Graz.

[3] Ann. Falsificat. Fraudes **46**, 350—358 (1953).

verfälschte Butter Stärke enthält, sondern auch unverfälschte Butter, was auf eine Verunreinigung in Stallungen, oder durch benachbarte Getreidespeicher zurückgeführt wird. Die quantitative Stärkebestimmung erfolgt entweder durch Auszählen der Stärkekörner in einer Zählkammer oder durch colorimetrische Schätzung der Farbbildung mit Jod. Um die Lösung der Stärkekörner von der Fettphase zu erreichen, wird Ammoniak zugegeben, zur Trennung der Fettphase wird Alkohol verwendet (Prinzip GOTTLIEB-RÖSE). *Arbeitsvorschrift.* 50 g Butter werden in einem Becher bei 40—50° C geschmolzen. Man gibt unter Rühren 10 ml 95%igen Äthylalkohol, 2 ml konz. Ammoniak, 20 ml Äther und 20 ml Petroläther zu und gibt das Gemisch in ein 500 ml-Becherglas. Nachdem 2mal mit je 30 ml eines Gemisches von Äther und Petroläther (1:1) nachgespült wurde, rührt man 30 sec, dann läßt man 2 Std stehen. Die abgetrennte wäßrige Phase wird zur Entfettung unter sorgfältigem Rühren im Butterbecher mit 5 ml 95%igem Äthanol, 2 ml konz. Ammoniak, 20 ml Äther und 20 ml Petroläther behandelt. Man gibt wieder ins Becherglas, spült wie oben nach, rührt 30 sec und läßt $^1/_2$ Std stehen. Zur vollständigen Entfettung wird die wäßrige Phase noch 2mal der gleichen Behandlung unterworfen. Anschließend gießt man die Lösung in mehrere Zentrifugengläser, spült mit wenigen ml der Ätherlösung nach und zentrifugiert (6000 Umdrehungen, 5 min). Diese Tourenzahl ist zu berücksichtigen, da bei 1000 Umdrehungen nur ein Teil der Stärke erfaßt wird (30—80%). Der Zentrifugenrückstand wird unter Aufrühren mit 10 ml dest. Wasser, das 1 ml Ammoniak enthält, aufgeschlämmt. Man zentrifugiert wiederum unter denselben Bedingungen wie oben. Zur vollständigen Entfernung des Caseins wird ein 2. Mal ausgewaschen. Ein 3. Auswaschen mit dest. Wasser dient zur Entfernung des Ammoniaks, das 4. Auswaschen erfolgt mit 10 ml dest. Wasser, das 1 ml n Salzsäure enthält (wird dieser Salzsäurezusatz vernachlässigt, so treten bei der späteren Bestimmung der Stärke durch das überschüssige Ammoniak bei der Farbbildung mit Jod Schwierigkeiten auf). Man zentrifugiert ein letztes Mal, versetzt den Rückstand mit 1 ml Jodlösung ($^1/_{10}$ LUGOLsche Lösung) und gibt von der Suspension 1 Tr. mit einer Platinöse in eine Zählkammer. Durch die Behandlung mit der wäßrigen Ammoniaklösung wird auch eine Auszählung der zusammengesetzten Stärkekörner möglich. Zur Auswertung verwendet man den Mittelwert von 10 Feldern. Bei 10%igem Margarinezusatz (entspr. 10 mg Stärke) konnten 1250000 Stärkekörner bei Kartoffelstärke und 200 Millionen bei Reisstärke ausgezählt werden. War nur 1% Margarine zur Butter zugesetzt, dann betrug die Zahl der Stärkekörner nicht mehr als 125000 bei Kartoffelstärke und 20 Millionen bei Reisstärke. Bei nichtverfälschter Butter konnten nur einige Tausend (3200) Stärkekörner ausgezählt werden. Dies entspricht ungefähr einem Margarinezusatz von 0,03%. — Bei der colorimetrischen Auswertung mit Jod suspendiert man den Zentrifugenrückstand mit 1 ml Wasser und ergänzt den Rückstand, nachdem man zur Untersuchung in der Zählkammer 1 Tr. entnommen hatte, auf 10 ml mit dest. Wasser. Man erhitzt innerhalb weniger sec zum Sieden, kühlt ab und fügt 1 oder 2 Tr. LUGOLsche Lösung ($^1/_4$ Lösung) zu. Bei 1 mg Stärke (entspr. 1% Margarinezusatz) erhält man eine intensiv blaue Farbe. Beträgt der Rückstand nur $^1/_{10}$ mg Stärke (entspr. 0,1% Margarinezusatz), so erscheint die Jodfärbung nur sehr schwach; die Farbe kann einen Stich ins Grüne annehmen, wenn ein Jodüberschuß vorhanden ist. Bei gewichtsmäßig gleichen Mengen erhält man bei Kartoffelstärke und Reisstärke die gleichen Resultate. Bei nicht gefälschter Butter erhält man weder eine grüne noch eine blaue Farbe. DORIS HEILIGMANN.

Zur Bestimmung von Solanin in Kartoffeln entwickelten D. H. DABBS und R. J. HILTON[1] eine Extraktionstechnik, die in Verbindung mit der colorimetrischen

[1] Canad. J. Technol. **31**, 213—220 (1953). Univ. Edmonton, Alberta (Canada).

Solaninbestimmungsmethode von M. J. Wolf und B. M. Duggar[1] nur $^1/_3$ des Zeitaufwandes älterer Verfahren erfordert. *Arbeitsweise.* 25 g feingepulverte getrocknete Kartoffeln werden 20—22 Std mit saurem Äthanol (5 Tropfen Eisessig auf 200 ml 95%iges Äthanol) im Soxhlet extrahiert. Längere Extraktion führt zu Solaninverlusten. Der Extrakt wird im Vakuum auf 10—15 ml eingeengt, dann mit 1 g Natriumsulfat kräftig geschüttelt und 20—30 min im Wasserbad auf 70° C erhitzt. Dabei scheidet sich ein flockiger Proteinniederschlag ab. Man kühlt ab, setzt 0,5 ml 20%ige Schwefelsäure zu und filtriert, wobei man Kolben und Filter mit 10—15 ml 0,5%iger Essigsäure nachwäscht. Zur Ausfällung des Solanins wird das Filtrat in einem 100 ml-Becherglas mit konz. Ammoniaklösung auf p_H 10,0 bis 10,4 eingestellt und im Wasserbad 30 min auf 70° C erhitzt. Nach dem Abkühlen oder nach Stehenlassen über Nacht im Kühlschrank filtriert man und wäscht den Niederschlag mit etwa 10 ml 2%iger Ammoniaklösung aus. Wenn das Filter nicht mehr nach Ammoniak riecht, gibt man es in das Becherglas zurück und löst das Solanin in 0,5%iger Essigsäure, die in kleinen Anteilen zugegeben wird. Man filtriert, wäscht mit 0,5%iger Essigsäure nach und füllt auf 50 ml auf. 3 ml dieser Lösung werden unter Eiskühlung tropfenweise mit 6 ml konz. Schwefelsäure versetzt. Nach 1 min setzt man tropfenweise 3 ml 1%ige Formaldehydlösung zu und mißt nach 45 min die Extinktion der entstandenen Farblösung bei 525 mμ. Das Beersche Gesetz gilt für den Konzentrationsbereich von 5—10 mg Solanin/100 ml. Stärkere Lösungen sind mit 0,5%iger Essigsäure zu verdünnen. Die mittlere Abweichung der Methode entspricht ± 0,154 mg Solanin in 100 g Kartoffeln.

H. Sperlich.

Zum Nachweis und zur Bestimmung von anorganischem Phosphat in Weizenprodukten gibt J. Pomeranz[2] folgende Arbeitsweise für die Durchführung der Molybdänblaumethode an. Zum qualitativen Nachweis mischt man 0,5 g Substanz in einem 150 ml-Becherglas mit 0,5 n Schwefelsäure, gibt weitere 45 ml der Schwefelsäure zu und filtriert nach gründlichem Durchmischen durch ein quantitatives Filter. Die ersten ml werden verworfen. Zu 3 Tr. des Filtrats gibt man auf einer Tüpfelplatte 2 Tr. einer schwefelsauren Ammoniummolybdatlösung (5%ig in 5 n Schwefelsäure), ferner 1 Tr. einer 20%igen Natriumsulfitlösung und 1 Tr. einer 0,5%igen Hydrochinonlösung, die auf 100 ml Lösung 1 ml 1 n Schwefelsäure enthält. Nach einigen Minuten tritt bei Anwesenheit von Phosphat eine blaue Farbe auf. Ein einwandfreier Nachweis war möglich bei einer Konzentration von 1,0—2,0 mg P_2O_5 je 100 ml der Ausgangslösung. Zur quantitativen Bestimmung gibt man zu 1 ml der filtrierten Ausgangslösung 2 ml der Ammoniummolybdatlösung und jeweils 1 ml Natriumsulfit- und Hydrochinonlösung. Man verdünnt auf 20 ml, mischt durch und mißt nach 30 min Stehen die Farbintensität gegen eine Reihe von Vergleichslösungen mit bekanntem Phosphatgehalt (Standardlösung in 0,5 n Schwefelsäure). Als Erfassungsgrenze wird 0,05% angegeben.

Doris Heiligmann.

Das Verfahren zur Bestimmung der Stärke in Getreideprodukten nach V. E. Munsey[3] gibt nach einem Bericht von E. F. Steagall[4] in der unten beschriebenen Ausführung gute Werte. Unabhängig arbeitende Chemiker erhielten bei Bestimmungen an Mehl, Brot und Grahambrot Abweichungen von maximal 5%. *Ausführung.* 1 g einer gesiebten Probe (40 mesh) wird in einem 125 ml-Erlenmeyer-

[1] J. agric. Res. **73**, 1 (1946).

[2] Chemist-Analyst **43**, 37 (1954). Food Testing Lab., Haifa (Israel).

[3] J. Assoc. off. agric. Chemists **34**, 270 (1951).

[4] J. Assoc. off. agric. Chemists **37**, 414—416 (1954). Dptm. Health, Educ., Welfare, Los Angeles, Calif. (USA).

Kolben mit 2 g (± 0,1 g) Hyflo Super-Cel (das sich als Filterhilfe am besten bewährt) und 50 ml alkoholischer Kalilauge (4 g Kaliumhydroxyd in 100 ml 95%igem Äthanol) gut gemischt und auf dem Wasserbad 30 min am Rückflußkühler erhitzt, wobei in Zwischenräumen von 5 min geschüttelt wird. In den Gooch-Tiegel wird ein passend geschnittenes Filter (Sch. & Sch. Nr. 589) gebracht. Die Probe wird mittels Äthanol in den Tiegel gebracht, 2 mal mit Äthanol ausgewaschen, so daß das Volumen schließlich 100 ml beträgt. Zur Entfernung des Äthanols wird einige Minuten durch Ansaugen getrocknet und dann wird der Tiegelinhalt (ohne Papierfilter) in einen 150 ml-Becher übergeführt. Nach Zerkleinerung durch den Rührer werden 8—10 ml kalte 5,7 n Salzsäure zugesetzt und so lange gerührt, bis eine völlig homogene Mischung entstanden ist. Durch weiteres Hinzufügen geringer Salzsäuremengen wird eine dünne Suspension erhalten, wobei insgesamt etwa 25 ml benötigt werden. Die Suspension wird mit kleinen Portionen des Restes von insgesamt 60 ml Salzsäure in einen weithalsigen 100 ml Kohlrausch-Kolben übergeführt (das Mischen und Überführen soll etwa 5 min dauern) und 10 min mit einem wirksamen, paddelartigen Rührer mechanisch gerührt. Der Rührer wird abgespült, worauf man mit Wasser auf 100 ml auffüllt und zur Volumenkorrektur der Filterhilfe noch 1 ml Wasser zusetzt. Nach Durchmischen wird durch einen mit Asbesteinlage versehenen und zu $^2/_3$ mit Säure gewaschenem Hyflo Super-Cel lose gefüllten Gooch-Tiegel filtriert. Der Tiegel ist vorher bei 130° C zu konstantem Gewicht getrocknet worden. 50 ml des Filtrates werden sofort in 115 ml Äthanol hineinpipettiert und damit wird unter Rühren die Stärke zusammen mit der Filterhilfe unter Saugen filtriert. Man wäscht mit 100 ml Äthanol, trocknet 2 Std bei 130° C, beläßt 10 min im Exsiccator über Schwefelsäure und wägt schnell. T. Breyhan.

Eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Albuminen und Globulinen in Weizenmehl wird von J. W. Pence, N. E. Weinstein und D. K. Mecham[1] mitgeteilt. Das Mehl wird mit verschiedenen Salzlösungen extrahiert. Albumin-, Globulin- und Gliadingehalt werden aus dem Tryptophan- und Amidstickstoffwert solcher Extrakte errechnet. — *Ausführung.* Die löslichen Proteine werden durch langsames Eintragen von 40 g Mehl in 350 ml NaCl-Lösung (0,5 molar, mit 0,1%igen Phosphatlösungen auf p_H 6,8 gepuffert) in einem langsam laufenden Elektromischer extrahiert. Die Suspension wird in 2 Zentrifugengläsern 30—40 min mechanisch geschüttelt, dekantiert und das Sediment im Mischer nochmals mit 300—350 ml frischem Extraktionsmittel 5—10 min gerührt. Die klaren Zentrifugate werden vereinigt und aliquote Teile (50—100 ml) des Endvolumens der Zentrifugate zur Bestimmung von Gesamtstickstoff- und Nichtproteinstickstoff benutzt. Der Rest der Lösung wird über Nacht gegen laufendes Wasser, dann 2mal gegen dest. Wasser dialysiert, um Salze und stickstoffhaltige Komponenten, die keine Proteinnatur besitzen, zu entfernen. Der dialysierte Extrakt wird im Vakuum eingedunstet und getrocknet. Die Ausbeute beträgt bei einem N-Gehalt von 6—9% etwa 1,4 bis 1,8 g. — Tryptophan wird nach J. R. Spies und D. C. Chambers[2], Amidstickstoff nach D. K. Mecham und H. S. Olcott[3], Nichtproteinstickstoff wird als der nach Wolframsäurebehandlung in Lösung bleibende Stickstoff nach M. J. Blish und R. M. Sandstedt[4], bestimmt. — Der Tryptophangehalt von Mehlalbuminen liegt in charakteristischer Weise höher als der von Globulinen. Gliadin besitzt gegenüber den löslichen Proteinen einen höheren Amidstickstoffgehalt.

[1] Cereal Chem. **31**, 29—37 (1954). West. Region. Res. Lab., Albany, Calif. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **21**, 1249 (1949); vgl. diese Z. **132**, 239 (1951).

[3] Ind. Engng. Chem. **39**, 1023 (1947).

[4] Cereal Chem. **10**, 189 (1933); vgl. diese Z. **116**, 256 (1939).

Die Berechnung der Proteinzusammensetzung des Mehlextraktes erfolgt nach den Gleichungen: $x + y + z = 1$, $Ax + Cy + Ez = M$, $Bx + Dy + Fz = N$. — x, y, z entsprechen dem Gesamt-N-Gehalt der Albumin-Globulin- und Gliadinkomponenten. M und N bedeuten den Amid- und Tryptophan-N-Gehalt des extrahierten Proteinmaterials. A und B, C und D, E und F stellen die Amid- und Tryptophan-N-Gehalte gereinigter Albumine, Globuline und Gliadine dar, die in einer Tabelle zusammengefaßt sind. Setzt man die Werte in die obigen Formeln ein und löst nach x, y und z auf, so resultieren die relativen Verhältnisse der 3 Proteine. Durch Multiplikation von x und y mit dem Gewicht des extrahierten Proteins erhält man den Proteingehalt des Mehles. Die Abhängigkeit der Menge der extrahierbaren Proteine bei Anwendung verschiedener Salzlösungen wird untersucht und tabellarisch zusammengestellt. Natriumchloridlösung liefert die besten Resultate. T. Breyhan.

Zur Bestimmung von Wasser und Asche im Mehl schlägt C. Duval[1] die Verwendung der Thermowaage vor. Beim Erhitzen der Probe, etwa 300 mg, mit einer Temperatursteigerung von 300 °/Std, entweicht zunächst die anhaftende Feuchtigkeit, dann bleibt das Gewicht annähernd konstant und anschließend findet Zersetzung statt, bis schließlich die Asche zurückbleibt. Im Versuch wurde auf 820° C erhitzt. Aus dem Kurvenverlauf kann der Feuchtigkeits- und Aschegehalt abgelesen werden. G. Denk.

Mit dem Nachweis der Lipaseaktivität in bestimmten Getreideerzeugnissen nach J. B. Hutchinson und H. F. Martin[2] haben W. H. Templeton und B. R. Carpenter[3] gute Erfahrungen gemacht. Die Methode erlaubt gleichzeitig ein Abschätzen der Aktivität. Die zu untersuchenden Mehle werden vorher mit Petroläther entfettet. Dann werden in 6 Röhrchen (etwa 5 × 1,3 cm) je 0,5 g dieses entfetteten Materials eingewogen und 7 Tropfen (etwa 0,2 g) Olivenöl zugefügt. In 5 Röhrchen gibt man noch 0,2 ml Wasser, das sechste wird als Blindprobe ohne Wasser mitgeführt. Die Mischungen werden mit einem kleinen Glasstab sorgfältig verrührt, dann verschließt man die Röhrchen, stellt sie in ein Wasserbad von 37° C und bebrütet sie (außer der Blindprobe) mit 1stündigem Abstand 2—6 Std. Durch Verrühren mit kleinen Mengen Petroläther (insgesamt 25 ml) werden die freien Fettsäuren aus den Mischungen ausgezogen. Nach Abtrennen fester Teilchen durch Zentrifugieren wird der Petroläther abdestilliert, der Rückstand 1 Std bei 100 °C getrocknet und gewogen, dann in 25 ml eines Gemisches Alkohol-Benzol (1:1) unter kurzem Aufkochen gelöst und anschließend mit 0,02 n alkoholischer Natronlauge gegen Phenolphthalein titriert. Die Ergebnisse werden in Prozent Ölsäure angegeben. Die nach 6stündiger Bebrütung erhaltenen Ergebnisse geben die besten Anhaltspunkte für das Vorliegen lipatischer Aktivität. L. Acker.

Zum Nachweis von Nagetierhaaren und Insektenteilen in Haferprodukten haben H. V. Hart und A. M. Heighton[4] die Flotationsmethode aus den „Official Methods of Analysis of the A.O.A.C."[5] modifiziert, um Störungen durch Kleiebestandteile auszuschalten. *Arbeitsweise.* Man entfettet 100 g der Probe durch

[1] Chim. analytique **36**, 61—62 (1954). Lab. Rech. micro-anal. E.N.S.C.P.

[2] J. Sci. Food Agric. **3**, 312 (1952).

[3] Analyst (London) **78**, 726—727 (1953). Br. Baking Ind. Res. Assoc., Chorleywood, Herts. (England).

[4] Analyst (London) **78**, 439—440 (1953). Cereal Res. Station, St. Albans, Herts.

[5] Official Methods of Analysis of the Association of Agricultural Chemists, Seventh Edition, Washington, D.C., 1950.

6stündiges Extrahieren mit Äther, bringt dann in einen 2000 ml-Kolben, der 800 ml verdünnten Alkohol (D 0,94) und 40 ml konz. Salzsäure (D 1,18) enthält, kocht 10 min am Rückflußkühler auf dem Wasserbad, kühlt und gießt in eine 2 l-Wildman-Trap-Flasche. Man wäscht mit verdünntem Alkohol aus, gibt 50 ml Leichtöl (Fp 70 F, „Vitrea 13" der Firma Shell Mex and B. P. Ltd., Viscosität 70 sec, Redwood No. 1) zu, rührt um und füllt mit verdünntem Alkohol auf. Nach 1 Std, während der man gelegentlich rührt, wird das Öl und etwa 1 cm der Flüssigkeit unterhalb der Trennungsschicht in ein Becherglas abgetrennt und nacheinander mit verdünntem Alkohol, Leichtpetroleum und wieder verdünntem Alkohol ausgewaschen. Auf dieselbe Weise behandelt man ein 2. Mal mit 50 ml Öl und filtriert anschließend beide Ölfraktionen. Das Filter, das man nacheinander mit verdünntem Alkohol, Leichtpetroleum und vergälltem Sprit auswäscht, versetzt man in einer Petri-Schale mit gleichen Teilen Glycerin und Alkohol und weist die Fremdbestandteile unter dem Binocular nach. Doris Heiligmann.

Über die Bestimmung von Natriumchlorid und Asche in Brot setzt J. Terrier[1] frühere Untersuchungen[2] fort. Reines Kochsalz kann bis auf 375° C erhitzt werden, ohne daß irgend welche Verluste eintreten. Bei Gegenwart von Mehl tritt dagegen leicht ein Chlorverlust ein, der wahrscheinlich auf die Wechselwirkung von NaCl mit NaH_2PO_4 unter Entwicklung von HCl zurückzuführen ist. Durch einen Zusatz von Natriumcarbonat läßt sich die Verflüchtigung vermeiden. Ammoniumnitrat und Lanthannitrat führen dagegen zu keinem befriedigenden Ergebnis. — Die *Bestimmung von Natriumchlorid* kann unmittelbar im Brot (I.) oder in dessen unter Na_2CO_3-Zusatz hergestellter Asche (II.) ausgeführt werden. — I. Man behandelt 2—3 g Brot mit 30 ml Wasser, fügt 5 ml konz. Salpetersäure, 20 ml 0,1 n $AgNO_3$-Lösung und 1 Stückchen Bimsstein zu, erhitzt zum gelinden Sieden und gibt in kleinen Anteilen insgesamt 1 g Kaliumperoxydisulfat zu. Nachdem sich der AgCl-Niederschlag zusammengeballt hat, setzt man 1 ml Formaldehyd zu (um etwa entstandenes $AgClO_3$ zu reduzieren), hält noch 1—2 min im Sieden, füllt im 100 ml-Meßkolben auf, filtriert und titriert den Silberüberschuß in 75 ml des Filtrates mit 0,1 n Rhodanidlösung [Eisen(III)-salz als Indicator] zurück. — II. 2,5 g des getrockneten und gemahlenen Brotes werden in einer Platinschale von 8—9 cm Durchmesser mit 1,5 ml etwa n Natriumcarbonatlösung und mit einer zur Erlangung einer pastösen Beschaffenheit ausreichenden Menge an Wasser verrührt. Man verdampft dann den Überschuß an Wasser und trocknet im Trockenschrank. Die Veraschung wird eingeleitet, indem man die Schale in einer Entfernung von 7 cm von der Oberfläche eines Oberflächenstrahlers aufstellt. Mit fortschreitender Verkohlung wird der Abstand allmählich auf 4 cm verringert, wobei höchstens Temperaturen von 310—320° C erreicht werden. Wenn die Rauchentwicklung aufgehört hat, zieht man mehrere Male mit Wasser aus und sammelt die Extrakte in einem 150 ml-Meßkolben und füllt auf. In 100 ml dieser Lösung bestimmt man Cl^- nach Volhard. Wenn die Auszüge gefärbt sind, wird die Lösung durch Kochen mit 1 g Kaliumpersulfat in salpetersaurer Lösung in Gegenwart von Silbernitrat behandelt. Um etwa gebildetes Chlorat zu reduzieren, wird wie oben mit 1 ml Formalinlösung versetzt. — *Bestimmung der Asche.* Eine bestimmte Menge des Brotes wird wie unter II. angegeben, aber ohne Zusatz von Na_2CO_3 verascht und nach dem Abkühlen gewogen. Durch das Glühen ist ein gewisser Verlust an Chlor eingetreten. Das zurückgebliebene Chlor wird anschließend titrimetrisch wie beschrieben bestimmt und nach Umrechnung auf NaCl vom Gewicht der Asche

[1] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **45**, 111—115 (1954). Lab. cantonal, Genf.

[2] Terrier, J.: Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **44**, 403 (1953).

abgezogen. Man erhält dadurch den Aschegehalt des ursprünglichen Mehles. Die Gesamtasche des Brotes ergibt sich daraus durch Addition des Natriumchloridgehaltes, der in einer besonderen Probe nach I. oder II. bestimmt wird. L. Acker.

Über eine UV-spektrophotometrische Qualitätsbestimmung von Mineralöl in Brot berichten M. A. Cookson, J. B. M. Coppock und R. Schnurmann[1]. Eine Notwendigkeit hierzu besteht insofern, als bei der maschinellen Brotherstellung bestimmte Maschinenteile mit Öl geschmiert werden müssen, das dann zum Teil vom Teig aufgenommen wird. Während in England durch Gesetz der Mineralölgehalt bisher auf 0,2% beschränkt wurde, besteht keine Vorschrift bezüglich der Qualität. Die Verf. schlagen vor, nur solche Mineralöle bei der Herstellung von Brot zuzulassen, deren UV-Absorption (2600 Å) vor dem Backprozeß nicht größer ist als $E^{1\%}_{1\,cm}$ 0,5. Nach dem Backen und Extrahieren darf dieser Wert 5,0 nicht überschreiten. Die Zunahme der Absorption nach dem Backen wird auf die Extraktionsmethode, vor allem die Behandlung des Öls mit Schwefelsäure, zurückgeführt. *Arbeitsvorschrift.* Das zu prüfende Brot wird 24 Std bei Zimmertemperatur mit Tetrachlorkohlenstoff extrahiert, der Extrakt verseift und der unverseifbare Anteil nach M. A. Cookson und J. B. M. Coppock[2] isoliert. 0,5 g Unverseifbares werden in wenig Äther gelöst und in eine Babcock-Milchtestflasche gebracht. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels gibt man 5 ml standardisierte 85%ige Schwefelsäure zu und schüttelt 30 min kräftig in einem Wasserbad bei 50° C. Nach dem Abkühlen gibt man soviel 85%ige Schwefelsäure zu, daß der Meniscus in den Hals der Flasche zu stehen kommt und zentrifugiert dann bis zur Absonderung der Ölschicht. Man entnimmt das Öl mit einer feinen Pipette und führt die UV-Absorptionsmessung mit einem Hilger-Quarzspektrographen durch, der mit einem Spekker-Photometer ausgerüstet ist. J. Koch.

Zur colorimetrischen Bestimmung von Zucker in Backwaren und Bonbons empfehlen W. Utermark und M. Stachowiak[3] eine Methode, bei der die Farbaufhellung der Fehlingschen Lösung, die von der Konzentration der reduzierenden Zucker abhängig ist, zur quantitativen Bestimmung angewandt wird. Verf. stellen eine Reihe Versuche mit Rübenzucker, Milchzucker und Traubenzucker an und vergleichen die erhaltenen Werte mit der gravimetrischen und polarimetrischen Bestimmungsmethode. Dabei konnte eine gute Übereinstimmung der Zuckerwerte beobachtet werden. — *Arbeitsweise.* 3 g zerkleinertes Gebäck (bei einem Zuckergehalt über 40% 5 g) entfettet man durch ½stündiges Ausschütteln mit Äther, entfernt die Ätherschicht und löst gleichzeitig den Zuckergehalt aus dem Rückstand mit 50 ml Wasser heraus. Zur Fällung von Eiweiß gibt man 2 ml (bei hohem Eiweißgehalt 4 ml) Esbach-Reagens zu und erwärmt 1 Std auf 70—90° C. Man kühlt ab, füllt in einem 100 ml-Meßkolben (bei 5 g Substanz in einem 250 ml-Meßkolben) zur Marke auf und filtriert. 50 ml des Filtrats werden mit 5 ml konz. Salzsäure invertiert, abgekühlt und mit dest. Wasser zu 100 ml aufgefüllt. Eine Neutralisation der invertierten Lösung ist, wie Verf. durch vergleichende Versuche zeigten, nicht erforderlich. 10 ml der Lösung werden zusammen mit jeweils 10 ml Fehlingscher Lösung I und II 2 min erhitzt, der Niederschlag in einen 50 ml-Meßkolben heiß abfiltriert, mit wenig heißem Wasser ausgewaschen und das Filtrat zur Marke aufgefüllt. 5 ml des Filtrats werden in einer 12 ml-Küvette mit 5 ml dest. Wasser verdünnt und im Lange-Universalcolorimeter gemessen. Als

[1] Analyst (London) **78**, 695—703 (1953). Brit. Baking Ind. Res. Assoc., Chorleywood, Herts., und Oil Refinery, Ltd., Manchester (England).

[2] J. Sci. Food Agric. **2**, 434 (1951).

[3] Chem. Techn. **6**, 29—31 (1954). Chem. Unters.-Anst., Magistrat, Groß-Berlin.

Vergleichslösung dient 1 ml invertierte Zuckerlösung + 9 ml Wasser. Bei farblosen Lösungen kann als Vergleichslösung dest. Wasser zur Anwendung kommen. Man liest den entsprechenden Zuckerwert aus einer Eichkurve ab. Die Resultate weichen von der gravimetrischen Methode um −0,2 bis −0,7% ab. Doris Heiligmann.

Eine einfache Methode zur Bestimmung des Wassergehalts in Mahlprodukten beschreiben J. Pomeranz und C. Lindner[1]. Sie beruht auf der Farbveränderung von mit kobalt(II)-chloridgetränktem Filtrierpapier von Blau nach Rot. Die Geschwindigkeit mit der die Rotlilafärbung auftritt, ist vom Wassergehalt abhängig. Wenn auch die Methode nicht zur exakten Bestimmung des Wassergehalts von Mehl und Kleie geeignet ist, so kann sie doch mit Erfolg angewandt werden, wenn Mahlprodukte während des Fabrikationsganges täglich kontrolliert werden sollen. — *Herstellung des Papiers.* Filtrierpapier (11 cm ⌀) läßt man 1 min in einer 50%igen Kobalt(II)-chloridlösung eintauchen und trocknet es vorsichtig (ohne gegenseitige Berührung mit anderen Stoffen) 4 Std bei 50° C. Das Nachtrocknen erfolgt im Exsiccator über wasserfreiem Calciumchlorid. Das Papier soll vor Gebrauch ½ Std im Exsiccator gehalten werden. — *Bestimmung.* Man bringt Mehl oder Kleie in eine Petri-Schale, streicht die Oberfläche glatt und legt das imprägnierte Papier auf. Die Schale wird dann abgedeckt und umgedreht, so daß das Papier die Testsubstanz trägt. Bei einem Wassergehalt von 13—15% erfolgt die Farbveränderung (Rot-Lila, frei von blauen Flecken) innerhalb von 200 bis 60 min (Tabellen im Original). J. Koch.

Die Bestimmung von d-Glucose in Stärkesirupen nehmen R. L. Whistler, L. Hough und J. W. Hylin[2] auf enzymatischem Wege mit Hilfe von Glucosedehydrogenase vor. Die Oxydation ist spezifisch, Maltose wird nur bis zu einem Betrage von 0,2% oxydiert. Die Handelspräparate (z. B. „Deoxygenase" von Takamine Laboratory Inc., Clifton, N.J.) enthalten aber noch Maltase und Amylase, deren Aktivität durch eine entsprechende Vorbehandlung ausgeschaltet werden muß. Dazu schüttelt man das trockene Enzympräparat mit 10 Teilen dest. Wasser 5 min, zentrifugiert, bringt die überstehende Flüssigkeit mit Äthanol auf eine Konzentration von 54 Vol% und hält 15 min bei 4° C. Nach nochmaligem Zentrifugieren erhöht man die Alkoholkonzentration auf 61%, läßt wieder 15 min bei 4° C stehen, zentrifugiert, löst den Rückstand in einer Wassermenge, die doppelt so groß ist wie das Volumen des ursprünglichen Extraktes und dialysiert diese Lösung 15 Std gegen 0,5%ige Calciumacetatlösung. Unlösliches wird durch Zentrifugieren entfernt und verworfen. — *Ausführung der Bestimmung.* 5 ml der zu untersuchenden Lösung, die etwa 20 mg Glucose enthalten soll, versetzt man mit 1 ml der Enzymlösung und leitet 4 Std bei 30° Sauerstoff ein. Der p_H-Wert verändert sich dabei von 6,8 zu 3,5. Das gebildete Lacton wird bei 50—60° C mit 0,01 n Natronlauge titriert. Man kann aber auch mit einem Überschuß an Alkali versetzen und dann zurücktitrieren. Bei jedem neuen Enzympräparat muß der Blindwert der Enzymlösung ermittelt werden. Die auf diese Weise ermittelten Glucosewerte von Stärkesirupen zeigten gute Übereinstimmung mit den nach Siechert-Bleyer[3] und auf papierchromatographischem Wege gewonnenen. L. Acker.

Über die Bestimmung der „Reinheit" von Stärkesirupen und über deren Gehalt an einzelnen Zuckerarten berichtet R. Illies[4]. — Der Zahlenwert „Reinheit" wird in der Arbeit durch die in Amerika gebräuchliche Dextrose-Einheit (DE)

[1] Chemist-Analyst **42**, 58—61 (1953). Food Testing Lab., Haifa (Israel).

[2] Analyt. Chemistry **25**, 1215—1216 (1953). Purdue Univ., Lafayette, Ind. (USA).

[3] Siechert, K., u. B. Bleyer: diese Z. **107**, 328 (1936).

[4] Stärke **6**, 21—26 (1954). Fachverband Süßwarenindustrie Detmold, Köln-Marienburg.

ersetzt, welche die Gesamtheit der vorhandenen, reduzierenden Zucker umfaßt. Ihre Bestimmung erfolgt nach den bekannten, auf der Reduktion von Metallsalzlösungen beruhenden Verfahren. — Es werden vergleichende Untersuchungen nach den Verfahren von SOXHLET, v. VOORST-LUFF, SICHERT und BLEIER und dem amerikanischen Verfahren nach BLISH angestellt, wobei deutliche Unterschiede auftreten, welche durch die sich von Fall zu Fall ändernden reduzierenden Eigenschaften von Zuckergemischen bedingt sind. Es wird gezeigt, daß die Werte nach SOXHLET und v. VOORST-LUFF der Theorie am nächsten kommen. Daraus ergibt sich, daß bei Angaben über die „Reinheit" bzw. DE die benutzte Methode anzugeben ist. — Die nach der Methode von SICHERT-BLEYER erhaltenen Maltosewerte werden in letzter Zeit stark angezweifelt, da neben Maltose noch andere Zuckerarten mit erfaßt werden und demgegenüber die Dextrinwerte zu niedrig ausfallen. — Die biologische Methode nach v. VOORST ist hier zuverlässiger und liefert bei Verwendung von Saccharomyces cerevisiae (Vergärung sämtlicher Zucker bis auf nichtvergärbare Dextrine) und von Candida pseudotropicalis (wodurch auch Maltose nicht vergoren wird) in beiden Fällen gleichen Glucosegehalt, der mit wachsendem DE zunächst nur geringfügig, später jedoch merklich ansteigt. Die Dextrinwerte zeigen nach beiden Verfahren fallende Tendenz. — Die chemische Methode liefert bis auf 5% der durch die Trockenmasse ausgedrückten Mengen an Glucose + Maltose + Dextrin. Die nach der biologischen Methode auftretende Fehlmenge von 15% erklärt sich durch die Gegenwart der höheren Kohlenhydrate wie Tri- und Tetrasaccharide. Die Gesamtmenge dieser höheren Zucker bewegt sich zwischen 15 und 20%. Über ihre technische Bedeutung kann keine Aussage gemacht werden. — Nur Sirup mit niedrigem DE sind für die Bonbonfabrikation geeignet. T. BREYHAN.

Zur Bestimmung der verschiedenen Zucker in Honig empfehlen J. W. WHITE und J. MAHER[1] eine *Trennung der Zucker durch selektive Adsorption* an einer Säule, bestehend aus einem Gemisch gleicher Gewichtsteile Kohle (Darco G-60) und Celite 545, und Eluieren der einzelnen Zucker mit Alkohol von verschiedener Konzentration. Man gewinnt auf diese Weise drei verschiedene Fraktionen. Bei Verwendung von 1%igem Äthanol erhält man die Monosaccharide, (Fructose und Glucose), mit 7%igem Alkohol Disaccharide (Saccharose und reduzierende Disaccharide), bei Anwendung von 50%igem Äthanol höhere Zucker (Tri- bis Heptasaccharide). Anschließend werden die Zucker in den jeweiligen Fraktionen folgendermaßen bestimmt: Zur Bestimmung von Glucose und Fructose wird Glucose durch Hypojodit oxydativ zerstört und die verbleibende Fructose durch Cu-Reduktion bestimmt. Man arbeitet mit einer modifizierten Methode nach C. R. MARSHALL und A. G. NORMAN[2]. Zur Gewinnung des Reduktionswertes wird das Reagens nach SHAFFER-SOMOGYI empfohlen (5 g Kaliumjodid und 250 ml 0,1 n Kaliumjodat in 1 l). Saccharose wird zur Bestimmung schwach hydrolysiert und die zunehmende Reduktionskraft gemessen. Zur Anwendung kam hierbei die A.O.A.C.-Methode[3]. Maltose wird wie Fructose mit SHAFFER-SOMOGYI-Reagens bestimmt. Bei den höheren Zuckern wird die Bestimmung nach einer stärkeren Hydrolyse (Durchführung der Hydrolyse nach VON FELLENBERG[4]) ebenso durchgeführt und der gefundene Wert als Glucose angegeben. Zur Berechnung werden Formeln und zum

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **37**, 466 - 478 (1954). Eastern Utilization Res. Branch, U.S. Dptm. Agricult., Philadelphia, Pa.

[2] Analyst (London) **63**, 315 (1938); vgl. diese Z. **120**, 211 (1940).

[3] Official Methods of Analysis, 7th. Ed., S. 518 (1950).

[4] VON FELLENBERG, TH., u. J. RUFFY: Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **24**, 367 (1933); vgl. diese Z. **100**, 234 (1935).

Teil empirische Faktoren angegeben. Bei vergleichenden Versuchen konnte bei der Anwendung des oben beschriebenen Verfahrens eine gute Übereinstimmung der erhaltenen Werte erzielt werden.

In einer weiteren Arbeit[1] untersuchen Verf. eine Reihe der verschiedensten Honige auf ihren Gehalt an Kohlenhydraten. Zur Untersuchung kamen 21 Honigproben. Zur Prüfung einer quantitativen Trennung an der Kohlensäule wurden die einzelnen Fraktionen papierchromatographisch untersucht. Dabei kam als Lösungsmittel ein Gemisch von n-Butanol-Pyridin-Wasser (3:1:1,5), als Reagens eine Lösung von Benzidin und Citronensäure zur Anwendung. Die Erfassungsgrenze liegt bei 1 μg Zucker. In der 2. und 3. Fraktion konnten Spuren von Zuckern der anderen Fraktionen festgestellt werden, diese geringen Mengen sind aber analytisch nicht von Bedeutung. Bei Verwendung eines weniger empfindlichen Reagenses (ammoniakalische Silbernitratlösung) konnten dagegen keine Verunreinigungen mehr festgestellt werden. Die 2. Fraktion wies neben Maltose noch zwei andere reduzierende Zucker auf. Zur Feststellung der Analysendaten wurden zum Vergleich neben der oben angeführten Adsorptionsmethode noch andere Verfahren herangezogen, so die A.O.A.C.-Methode, das Verfahren nach R. E. Lothrop und R. L. Holmes[2], ferner die Methode nach Hurd u. Mitarb.[3], bei der die Zucker in Ester übergeführt werden und so einer fraktionierten Destillation unterworfen werden. Mit dem letzten Verfahren stimmen die Ergebnisse der Kohlenadsorptionsmethode gut überein. Im allgemeinen gibt das neue Verfahren gegenüber den älteren Methoden niedrigere Glucose-, Fructose- und Saccharosewerte, dagegen zeigt es, daß im Honig beträchtliche Mengen an reduzierenden Disacchariden (z. B. Maltose) vorhanden sind, die früher übersehen wurden. Doris Heiligmann.

Über eine elektrophotometrische Halbmikromethode zur quantitativen Diastasebestimmung im Bienenhonig berichtet H. Gontarski[4]. Es wird hierzu die auch bisher angewendete Jod-Stärke-Reaktion benutzt. Da die Fermentaktivität der Honigdiastase vom p_H-Wert der Reaktionslösung abhängt, ist es notwendig, die Hydrolisierung der Stärke in einem dem betreffenden Honig jeweils günstigen p_H-Bereich ablaufen zu lassen, was bei den bisherigen Bestimmungsmethoden nicht berücksichtigt wurde. Die Untersuchung von 58 verschiedenartigen Honigproben, bei denen das Optimum der Diastasewirkung in 5 –7 p_H-Stufen bestimmt wurde, zeigte, daß bei der Diastasebestimmung 3 Pufferungsstufen (4,2; 4,8; 5,4) zugrunde zu legen sind, da auf diese Weise die Gewähr gegeben ist, daß die Fermentreaktion stets in einem dem betreffenden Honig eigenen optimalen p_H-Bereich erfolgt. Um den subjektiven Fehler der visuellen Messung der Jod-Stärke-Färbung auszuschalten, wurde eine elektrophotometrische Bestimmungsmethode ausgearbeitet. Mit Hilfe einer Eichkurve läßt sich die Gewichtsmenge der in 15 bzw. 30 min von 50 mg Honig hydrolisierten Stärke ermitteln. Die Verwendung verschiedener Stärkearten erfordert gesonderte Eichkurven, da die Extinktion der Jodstärkelösung vom Feuchtigkeitsgehalt und von der Art der Stärke abhängig ist; sie hängt außerdem noch von der Temperatur der Meßflüssigkeit ab, nicht jedoch vom Alter der Stärkelösung, solange diese noch steril ist. Die ausführliche Arbeitsvorschrift möge man dem Original entnehmen. T. Breyhan.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **37**, 478—486 (1954).

[2] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **3**, 334 (1931); vgl. diese Z. **88**, 389 (1932).

[3] Hurd, C. D., D. T. Englies, W. A. Bonner and M. A. Rogers: J. Amer. chem. Soc. **66**, 2015 (1944).

[4] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **98**, 205–213 (1954). Univ. Frankfurt/M.

Zur Bestimmung von Pektinen, Tylosen und Alginaten in Marmeladen wird von J. Koch und G. Bretthauer[1] ein Trennungsgang angegeben, bei dem Pektinstoffe und künstliche Verdickungsmittel mit 96%igem Alkohol gefällt werden. Der Niederschlag wird mit heißem Wasser in kolloidal lösliche Stoffe (Pektin, Cohäsal, Tylose KX) und unlösliche Tylose SL getrennt. Der Fällungsrückstand von 50 g Marmelade mit 250 ml 96%igem Alkohol wird mit 100 ml destilliertem Wasser gelöst. *Pektin* kann aus dieser Lösung mit 3 n NaOH-Lösung gefällt werden (bei 10 min langem Sieden färben sich Lösung und Niederschlag gelb). *Cohäsal* wird mit 3%iger $CaCl_2$-Lösung gefällt, *Tylose KX* mit gesättigter $Ba(OH)_2$-Lösung oder 5%iger Uranylacetatlösung. Aus dem im heißen Wasser unlöslichen Fällungsrückstand der Marmelade kann *Tylose SL* mit 5%iger Tanninlösung gefällt werden. Die Identität der einzelnen Verdickungsmittel muß jeweils durch weitere spezifische Reaktionen belegt werden. (Angaben im Original.) J. Koch.

Eine Methode zur Bestimmung der Konzentration der Gesamtelektrolyte in Zuckerprodukten durch Kationenaustausch entwickeln J. Pomeranz und C. Lindner[2]. 25 g Amberlite JR-120 werden in einer Röhre (14 × 250 mm) durch Passieren von 100 ml 10%iger Salzsäure in Mengen von 6—8 ml/min aktiviert und anschließend solange mit 10—12 ml/min dest. Wasser gewaschen, bis 50 ml des Waschwassers nicht mehr als 0,05 ml 0,1 n NaOH-Lösung zur Neutralisation verbrauchen. Dann löst man 20 g des Analysenmaterials (brauner Zucker) in etwa 200 ml Wasser, filtriert und ergänzt auf 250 ml. 100 ml dieser Lösung werden mit Wasser auf 500 ml verdünnt und nach Zusatz von 5—8 Tropfen Phenolphthaleinlösung mit 0,1 n Natronlauge auf schwach Rot titriert. Weitere 100 ml der Zuckerlösung läßt man mit einer Geschwindigkeit von 6—8 ml/min die Austauscherkolonne passieren und wäscht mit etwa 500 ml Wasser bis zur Säurefreiheit nach. Nach Phenolphthaleinzusatz wird Zuckerlösung und Waschflüssigkeit ebenfalls mit 0,1 n NaOH-Lösung auf Schwachrot titriert. Der Aschengehalt y des Analysenmaterials wird nach folgender Formel berechnet: $y = 0{,}05750 \cdot x - 0{,}00893$, wobei x die Anzahl Milliliter n-Lösung angibt, die zur Neutralisation der durch die Elektrolyte von 100 g Zucker freigemachten Säure benötigt werden. Die so gewonnenen Werte stimmen mit den durch Veraschung ermittelten gut überein, vorausgesetzt daß die Zuckerproben keine in Wasser unlöslichen Salze enthalten. K. Söllner.

Zur Bestimmung von Jod in Milch verfahrt W. T. Binnerts[3] ähnlich wie bei der Jodbestimmung im Blutserum. 10 ml Milch werden in Pyrexgläsern mit 1 ml einer Lösung, die 2% NaOH und 1% KNO_3 enthält, mehrere Stunden erhitzt, wobei zwischendurch noch einmal 1 ml der gleichen Lösung zugefügt wird. Dabei muß eine weiße Asche erhalten werden, da kleine Kohleteilchen Jod adsorbieren. Es ist eine Verbrennungstemperatur von etwa 550° C einzuhalten. Die Asche wird mit mehreren Anteilen warmen, leicht alkalisch reagierenden Wassers ausgezogen und in 12 ml-Röhrchen gegossen. Zur Bestimmung wird der katalytische Einfluß von Jod auf die Reaktion zwischen Cer(IV)-sulfat und arseniger Säure herangezogen. Das Verschwinden der gelben Farbe des Ce^{IV} bei 30° C wird photometrisch verfolgt. Von der Lösung der Asche wird lediglich 1 ml von 10 ml Gesamtvolumen verwendet. Es werden 2 Ablesungen im Abstand von 15 min bei 315 mμ durch-

[1] Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. **50**, 162—165 (1954). Institut f. Obst- u. Gemüseverwertung, Geisenheim/Rhg.

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 239—243 (1954). Food Test. Lab., Haifa (Israel).

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 78—80 (1954). Agric. Univ. Coll., Wageningen (Holland).

geführt. Der Betrag an Jod wird errechnet mit Hilfe der Wirksamkeit einer Jodlösung bekannten Gehaltes. Auf die baldige Veröffentlichung von Einzelheiten wird hingewiesen. L. Acker.

Für die Bestimmung von Ammoniakstickstoff in Käse eignet sich nach E. Bernhard[1] die von H. Kluge[2] zur Bestimmung von Ammoniak in Milch angegebene Methode nach passender Modifikation. Die Methode beruht darauf, daß das Ammonium-Ion beim Schütteln mit einem Ionenaustauscher (Permutit) in der Na-Form von dem Austauscher gebunden wird. Es kann dann nach Elution mit Nessler-Reagens colorimetrisch bestimmt werden. *Arbeitsweise.* Zu 10 g fein geriebenem Käse gibt man in einem 150 ml-Becherglas zunächst 15 ml, dann 25 ml 0,5 n Natriumcitratlösung. Man verrührt bei 45° C, löst dann den Käse nach Zugabe von 50 ml Wasser unter weiterem Rühren auf dem Wasserbad (40—50° C) vollständig auf und füllt, nachdem auf 20° C abgekühlt wurde, auf 200 ml auf. Der Gesamtstickstoff wird nach Kjeldahl in 10 ml der Lösung (0,5 g Käse) bestimmt. Zur Bestimmung des Ammoniakstickstoffs versetzt man 25 ml der Citratlösung (= 1,25 g Käse) tropfenweise unter Schütteln mit 25 ml 20%iger Trichloressigsäure und filtriert anschließend. 25 ml des klaren Filtrats werden mit 10%iger Natronlauge bis zur schwach sauren Reaktion versetzt (ungefähr 5—6 ml Lauge, tüpfeln gegen Lackmuspapier) und in einem 100 ml-Meßkolben, der 2 g Permutit enthält, 3 min kräftig geschüttelt. (Der Ionenaustauscher wird zur Reinigung in dem Meßkolben vorher mit 20 ml 2%iger Essigsäure geschüttelt und nochmals 2mal gewaschen.) Nach Abgießen des Käseserums wird der Permutit, nachdem er noch 3mal mit Wasser ausgewaschen wurde, mit 20 ml Wasser und 2 ml 10%iger Natronlauge versetzt. Man verdünnt dann mit Wasser auf 70 ml gibt 2 ml Nessers Reagens zu, füllt unter Berücksichtigung des Permutitvolumens auf 102 ml auf, schüttelt durch und mißt die Extinktion nach 15 min langem Stehen im Photometer bei 440 mμ in einer 10 mm-Küvette. Der entsprechende Wert wird aus einer Eichkurve abgelesen, die man mit Hilfe einer Normallösung von Ammoniumsulfat (bei 105° C getrocknet), aufstellt. Um die Fehlermöglichkeit, die durch die Eigenfarbe von Nesslers Reagens auftritt, auszuschalten, wurde für die Eigenfarbe der Blindprobe die Extinktion 0 gewählt. Zur Herstellung von Nesslers Reagens wird die Vorschrift nach Treadwell[3] empfohlen. Vergleichende Versuche mit der Methode nach O. Folin[4] ergaben Differenzen bis zu 8%. Doris Heiligmann.

Zum Nachweis von Konservierungsmitteln in Schmelzkäse empfehlen R. Jarczynski und F. Kiermeier[5] die Anwendung der *Papierchromatographie*. Die Methode gestattet den *Nachweis von Benzoesäure, Parachlorbenzoesäure, Paraoxybenzoesäure* sowie von deren Salzen und Estern. Störende Fettsäuren können durch ihre R_f-Werte von den Konservierungsmitteln unterschieden werden. — *Arbeitsweise.* 40 g Schmelzkäse werden mit 75 ml 25%iger Salzsäure 20 min am Rückflußkühler in leichtem Sieden gehalten. Man kühlt im Eisschrank, filtriert das Fett und extrahiert das Filtrat durch dreimaliges Ausschütteln mit je 50 ml einer Mischung von Äther und Petroläther (1 : 1). Die vereinigten Extrakte werden nach vorsichtigem Trocknen

[1] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **45**, 115—122 (1954). Techn. Hochsch. Zürich (Schweiz).

[2] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **71**, 234, 235 (1935).

[3] Lehrbuch der analyt. Chemie, Bd. I, 1930.

[4] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **37**, 161 (1902).

[5] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **99**, 91—96 (1954). Versuchs- und Forsch.-Anst. f. Milchwirtschaft, Weihenstephan.

mit wenig Alkohol aufgenommen (2 bzw. 4 ml). Zur Erfassung von Parachlorbenzoesäure wird das abgetrennte Fett mit schwach ammoniakalischem Wasser (150 ml) bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt, 5 min am Rückflußkühler erhitzt, nach dem Abkühlen mit 50 ml der Äther-Petroläthermischung ausgeschüttelt und der erhaltene Extrakt mit dem der salzsauren Lösung vereinigt. Zur Chromatographie wird Sch. & Sch.-Papier 2043b und gl., als Lösungsmittel wird eine Mischung von Butanol-konz. Ammoniak-Wasser (70 : 20 : 10) mit Zusatz von 3%igem Äthanol empfohlen. Die Startpunkte sollen 6 cm vom unteren Rand entfernt, die äußeren Startpunkte in ausreichendem Abstand vom seitlichen Rand angebracht werden. Nach dem Trocknen mit einem Heißluftföhn wird mit einer p_H-Indicatorlösung besprüht, die aus einer Mischung von 120 mg Bromphenolblau in 100 ml Wasser, 60 mg Methylrot in 100 ml Alkohol und 100 ml Phosphatpufferlösung nach Sørensen (p_H 7,2) besteht. Zur eindeutigen Identifizierung wird zum Nachweis von Paraoxybenzoesäure nach dem Trocknen das Besprühen mit einer Diazoniumlösung empfohlen (frisch bereitete Lösung von 0,1 g Diazoniumchlorid der Sulfanilsäure in 20 ml einer 5%igen Natriumcarbonatlösung), dabei gehen die roten Flecken der Paraoxybenzoesäure in intensiv orangefarbene über. Abbauprodukte von Aminosäuren (Tyrosin und Phenylalanin) bilden nach dem zweiten Besprühen ziegelrote, gelbe und violettbraune Flecken. Paraoxybenzoesäureester können durch UV-Licht identifiziert werden, sie erscheinen dabei als weißliche Flecken.

R_f-Werte der verschiedenen Konservierungsmittel.

Freie Säuren	R_f-Wert	Ester der Paraoxybenzoes.	R_f-Wert
Paraoxybenzoesäure . . .	0,06	Methylester	0,65
Benzoesäure	0,35	Äthylester	0,75
Parachlorbenzoesäure . . .	0,52	Propylester	0,81
		Butylester	0,85

Doris Heiligmann.

Über den Nachweis der bei beginnender Zersetzung des Fleisches auftretenden Aromastoffe Diacetyl, Acetoin und 2,3-Butylenglykol mit der Mikrobechermethode berichten W. Kromrey und C. Griebel[1]. In einem Becherchen von 10 mm Höhe und 10 mm lichter Weite wird auf den glattgeschliffenen Rand ein leicht eingefettetes Deckgläschen gelegt, auf dessen Unterseite Reagenstropfen aufgetragen werden, um die spezifischen Aromastoffe nachzuweisen. *Diacetyl* wird als Nickeldimethylglyoxim (10 g Nickelsulfat [$7H_2O$] und 5 g Hydroxylaminhydrochlorid in 100 ml Wasser gelöst mit 5 ml 25%iger Ammoniaklösung versetzt) oder Benzhydrazon (gesättigte wäßrige Lösung von Benzhydrazid) oder p-Nitrophenylhydrazon (gesättigte Lösung von p-Nitrophenylhydrazin in 15%iger Essigsäure) nachgewiesen. *Acetoin* wird nach M. Hooreman[2] mit Eisen(III)-salz zu Diacetyl und *2,3-Butylenglykol* mit Bromwasser zu Acetoin oxydiert, das mit Eisen(III)-salzen in Diacetyl umgewandelt wird. — Diacetyl wurde bei beginnender Fleischzersetzung, wenn auch in geringen Mengen, nachgewiesen. Die Bildung ist p_H-(Optimum 6,5 –6,9) und temperaturabhängig (Optimum 5 –10° C). Feuchtigkeits- und Sauerstoffeinfluß begünstigen die Diacetylbildung, Licht hingegen hemmt sie. Die Diacetylprobe ist als Gütenachweis für Fleisch nicht geeignet, da die Diacetylbildung unter Umständen ausbleiben kann. Eine positiv verlaufende Reaktion gibt aber einen Hinweis auf eine beginnende Zersetzung des Fleisches. Die Eber-Reaktion ist jedoch zuverlässiger. J. Koch.

[1] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **99**, 196—210 (1954).
[2] C. R. Acad. Sci. **225**, 208 (1947); vgl. diese Z. **131**, 471 (1950).

Pyrophosphat in Wurst bestimmt G. Ender[1] wie folgt: Die Durchschnittsprobe Wurst wird durch einen Fleischwolf getrieben und gut gemischt. 200 g davon werden in einen 1000 ml-Erlenmeyer-Kolben eingewogen, mit 400 ml destilliertem Wasser versetzt und unter öfterem Schütteln 1 Std am Rückflußkühler auf 70° C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird durch ein Faltenfilter oder Seihtuch filtriert, ohne auszuwaschen, und die Menge des Filtrats gemessen. Nach Überspülen des Filtrats in einen 500 ml-Meßkolben wird zur Marke aufgefüllt; eine 250 ml-Abnahme der Lösung wird in ein 400 ml-Becherglas gebracht. Die Lösung wird nach W. Dewald und H. Schmidt[2, 3] bestimmt, und zwar titrimetrisch[2], wenn kein Tripolyphosphat und weniger als 15% des Gesamt-P_2O_5-Gehalts als Orthophosphat vorliegen, wobei auf die Verwendung eines Korrekturfaktors verzichtet werden kann, sonst gravimetrisch[3], wobei eine etwaige Ausfällung von Eiweiß nicht stört. Berechnung: A = ml Filtrat, B = in 200 ml Wurst enthaltende Wassermenge in ml, C = g $Na_4P_2O_7$ in der halben Filtratmenge ermittelt. $\%Na_4P_2O_7$ in der Wurst $= \frac{2\,C\,(400-B)}{200\,A} \cdot 100$. W. Dewald.

Zur Bestimmung der Alterung des Fisches ist von H. Truttwin[4] ein jodometrisches Verfahren angegeben worden, das sich von allen bisher dafür empfohlenen Verfahren durch seine rasche Durchführbarkeit auszeichnet und daher geeignet ist, am Fischstand selbst ausgeführt zu werden. — *Arbeitsvorschrift.* Das Fischfilet (erprobt wurde die Methode an Dorsch) wird 2mal durch den Fleischwolf gedreht und mit einer Gabel gut durchgemischt. 1 g dieser Durchschnittsprobe (auf Al-Folie abgewogen) wird mit 50 ml Wasser in einem 100 ml-Erlenmeyer-Kolben mit Glasstöpsel 1 min lang von Hand kräftig geschüttelt. Man setzt nun langsam eine Jodlösung (0,08 g Jod und 0,15 g Kaliumjodid in 100 ml Wasser) zu, wobei man nach Zugabe kräftig umschüttelt, jede Minute 15 sec lang. Man fährt mit dem Zusatz solange fort (Indicator 10 Tropfen einer 1%igen Stärkelösung), bis die blauviolette Färbung 15 min anhält. Der Farbton, auf den man dabei einstellt, entspricht einer frisch bereiteten Mischung aus 50 ml dest. Wasser, 4,0 ml Kobaltchloridlösung (6 g $CoCl_2 \cdot 6\,H_2O$ in 100 ml Wasser), 0,5 ml einer 0,005%igen Methylenblaulösung und 0,2 g einer quartären Ammoniumverbindung. Die Grenze der Genießbarkeit soll bei einem Verbrauch von 14 ml Jodlösung liegen.

L. Acker.

Über die Bestimmung des Fettgehaltes im ganzen unausgenommenen Hering berichten C. H. Brandes und R. Dietrich[5]. Die Bestimmung beruht, wie schon für ausgenommene Heringe angegeben, auf einer Korrelation des Wasser- und Fettgehalts im Hering. Mit Hilfe einer Fett-Wasserkurve ist eine Wasserbestimmung ausreichend, um den zugehörigen Fettgehalt aus der Kurve zu entnehmen. Verf. untersuchten eine Reihe von Heringen der verschiedensten Fangplätze, die Bestimmung des Wasser- und Fettgehaltes wurde nach schon früher angegebenen Methoden[6] durchgeführt. Außerdem wurden Durchschnittsanalysen von jeweils 50 Heringen, die aus den verschiedensten Heringskisten entnommen und vollständig homo-

[1] Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. **50**, 119—120 (1954). Chem. Werke Albert, Wiesbaden-Biebrich.

[2] Diese Z. **139**, 359 (1953).

[3] Fette u. Seifen **55**, 19 (1953); vgl. diese Z. **143**, 386 (1954).

[4] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **97**, 275—281 (1953). Staatl. Inst. Volksgesundh., Stockholm (Schweden).

[5] Fette u. Seifen **56**, 495—499 (1954). Inst. f. Meeresforschung, Bremerhaven.

[6] Veröffentl. d. Inst. f. Meeresforschung Bd. II, **1**, 122 (1953).

genisiert wurden, ausgeführt. In langen Tabellen werden die Wasserwerte und die dazugehörigen Fettgehalte angegeben. Es ergab sich auch hier ein Korrelationskoeffizient von $\varrho = 0{,}979$. Ferner stellen Verf. vergleichende Betrachtungen über die Fett-Wasserlinie vom ganzen Hering einerseits und von der Kurve des eßbaren Heringanteils andrerseits an und diskutieren die Beziehungen zwischen Wasser-Fettgehalt sowohl zu dem Gehalt an Proteinen als auch zum Ernährungskoeffizienten. Als mittlere Fehlergrenze der analytisch gefundenen Fettwerte zu denen der Fett-Wasserlinie des ganzen Herings wird $\pm 0{,}97\%$ angegeben.

In einer weiteren Arbeit[1] empfehlen Verf. die Einführung eines neuen Stickstofffaktors zur Berechnung des Proteingehaltes im eßbaren Anteil des Herings. Bei der Bestimmung des Reinproteins nach der Methode von Ritthausen (modifiziert von Barnstein) ergab sich im Vergleich zu den ermittelten Proteingehalten (Bestimmung des Stickstoffgehaltes nach Kjeldahl × 6,25) eine mittlere Differenz von $1{,}88\%$, die durch den Gehalt an Nichtprotein bedingt wird (z. B. Trimethylamin, Ammoniak). Auf Grund einer Reihe von Analysen konnte mit Hilfe des theoretischen Proteingehaltes, der sich durch Differenzrechnung aus dem Wasser- Fett- und Gesamtaschegehalt ergibt, ein neuer Stickstoffaktor von 5,72 an Stelle von 6,25 (mittlerer Fehler ± 0,019) berechnet werden. Unter Berücksichtigung dieses Faktors ergab sich ein mittlerer Proteingehalt vom eßbaren Heringsanteil von 17,48%. Ein Vergleich der analytisch ermittelten Reinproteine mit den Werten, die aus dem Produkt des nach Kjeldahl ermittelten Stickstoffprozentgehalts mit dem Faktor 5,72 erhalten wurde, ergab eine mittlere Differenz von + 0,50 und — 0,12%. Da auch, ähnlich wie bei dem Fett-Wassergehalt zwischen Protein- und Wassergehalt eine Korrelation besteht (Korrelationskoeffizient $\varrho = 0{,}909$), konnte eine Protein-Wasserlinie ermittelt werden. Es besteht also die Möglichkeit, mit Hilfe einer Wasserbestimmung sowohl den Fettgehalt, als auch den Proteingehalt (mittlere Genauigkeit $\pm 0{,}45\%$) aus den entsprechenden Linien zu entnehmen, die beide in einer graphischen Darstellung vereint werden können. Allerdings gilt die Einschränkung, daß der Salzgehalt der Rohware 0,4% nicht übersteigt.

Doris Heiligmann.

Zum Nachweis von Sulfit kann das Reagens von Bougault verwendet werden, welches damit eine weiße Trübung von kolloidalem Schwefel gibt. L. Blanchard[2] führt diese Reaktion bei Gegenwart von Natriumwolframat durch. Die dabei auftretende Blaufärbung gestattet einen viel empfindlicheren Nachweis von Sulfit; es können noch 10 mg Na_2SO_3/Liter erfaßt werden. *Ausführung.* Zu 5 ml der wäßrigen Analysenlösung gibt man 0,3 ml einer 10%igen Lösung von Natriumwolframat und 0,5 ml des Reagenses von Bougault (Vermischen einer Lösung von 20 g Natriumhypophosphit in 20 ml Wasser mit 20 ml konz. Salzsäure) und filtriert die Lösung nach dem Erkalten. Unter Umrühren wird zum Sieden erhitzt, bei Gegenwart von Sulfit-Ionen tritt dann eine Blaufärbung auf. G. Denk.

L. Blanchard und J. Pantaleon[3] verwenden die vorstehende Reaktion zum *Nachweis von Sulfit in Fleisch.* — *Ausführung.* Zur Bestimmung auf der Fleischoberfläche schneidet man Fleischstücke (ungefähr 5 × 3 cm und 0,5 cm Dicke) von der Oberfläche des Fleisches ab und gibt in einer Porzellanschale 10 ml Wasser zu. Den durch austretendes Myoglobin gefärbten Extrakt klärt man nach 2—3 min mit Carrez-Lösung (0,1 ml 15%ige Cyanoferrat(II)-Lösung + 0,1 ml 30%ige Zinkacetatlösung), schüttelt um und filtriert durch ein Faltenfilter. Um Sulfit, das in

[1] Brandes, C. H., u. R. Dietrich; Fette u. Seifen **56**, 499—503 (1954).

[2] Ann. Falsificat. Fraudes **47**, 31 (1954).

[3] Ann. Falsificat. Fraudes **47**, 32—33 (1954). Serv. Vétérin. San., Paris.

dem fraglichen Fleisch eingeschlossen ist, zu erfassen, verfährt man folgendermaßen. 5 g Fleisch werden zerkleinert und in einem 50 ml-Meßkölbchen mit 30—40 ml dest. Wasser ungefähr 20 min behandelt. Dann wird zur Klärung 0,5 ml $K_4Fe(CN)_6$-Lösung und 0,5 ml Zinkacetatlösung zugegeben, mit dest. Wasser auf 50 ml aufgefüllt und nach einigen Minuten durch ein Faltenfilter filtriert. In jeweils 5 ml der Filtrate führt man die Sulfitreaktion wie oben angegeben aus. Ein hoher Sulfitgehalt (200 mg Natriumsulfit/l) kann das Auftreten von kolloidalem Schwefel verursachen. Eine Sulfitbehandlung von Fleisch ist noch nach 7 Tagen nachzuweisen. Nach Angaben der Verf. können noch mindestens 25 mg Sulfit in 100 g Fleisch und 1 mg Sulfit auf 1 dm^2 der Fleischoberfläche nachgewiesen werden. Doris Heiligmann.

Zur Fettbestimmung in kochfertigen Cremesuppen wird von der „Food Manufacturers Federation“[1] folgende Methode vorgeschlagen: 5—10 g Analysenmaterial werden mit 2 ml Äthanol und 10 ml Salzsäure (25 ml HCl [D 1,184] + 11 ml H_2O) gemischt und 30—40 min im Wasserbad auf 70—80° C erhitzt. Das Hydrolysat wird nacheinander mit 25 ml Äther und 25 ml Leichtbenzin (Siedepunkt 40—60° C) jeweils 1 min kräftig ausgeschüttelt. Wenn sich die Fettlösung geklärt hat (10 bis 20 min stehen lassen!), filtert man durch ein Wattefilter in ein 200 ml-Kölbchen. Die zurückbleibende Lösung wird mit 15 ml jedes Lösungsmittels nochmals extrahiert. Der Äther ist sofort abzudestillieren und das Kölbchen bei 100° C 1 Std zu trocknen. Nach dem Abkühlen löst man das getrocknete Fett in 15—20 ml Leichtbenzin, filtriert durch ein fettfreies Filter und trocknet erneut 1 Std bei 100° C. Die Wägung erfolgt nach 20 min langem Auskühlen an der Luft. Man wiederholt das Lösen des getrockneten Fettes, Abdunsten des Lösungsmittels und Trocknen bis die Gewichtsdifferenz zwischen zwei aufeinanderfolgenden Wägungen weniger als 1 mg beträgt. J. Koch.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Literatur. R. Lüde: *Die Gewinnung von Fetten und fetten Ölen* (Band 47 der Technischen Fortschrittsberichte, Fortschritte der chem. Technologie in Einzeldarstellungen, herausgegeben von Prof. Dr. B. Rassow.) 3. verbesserte Auflage, XII, 299 Seiten mit 105 Abbildungen. Verlag Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1954. Preis geb. DM 15,—.

Nach einer kurzen geschichtlichen Einleitung wird zunächst über die Gewinnung der pflanzlichen Fette und Öle berichtet. Anschließend folgt ein Kapitel über Ölmühlenschädlinge und ihre Bekämpfung. Schließlich wird über die Verarbeitung von Lein, Sojabohne, Raps und Öl berichtet. Für die Leser dieser Zeitschrift ist es von besonderer Bedeutung, daß auf 43 Seiten ausführlich die Betriebskontrolle der Rohstoffe, der Zwischenerzeugnisse und der Fertigerzeugnisse besprochen wird. Anschließend werden die Gewinnung tierischer Fette und Öle, ferner die Tierkörperverwertung und die Spülwasserfette behandelt. Ferner werden auch noch kurz die fettlöslichen Vitamine und die synthetische Fettbildung erörtert, es werden Korrosionsfragen besprochen und Betrachtungen über den deutschen Ölfruchtanbau mitgeteilt. Schließlich sind noch zusammenfassende Darstellungen angeschlossen über Kennzahlen wichtiger Rohstoffe und deren Erzeugnisse sowie Hinweise auf Originalliteratur und Patente. Das Buch beschäftigt sich sowohl mit

[1] Analyst (London) **79**, 509—510 (1954). Food Manuf. Fed. London SW 1.

den rein technischen als auch besonders mit den chemischen Vorgängen und wird nicht nur von Interesse für den Betriebschemiker, sondern auch für den Agrikulturchemiker und Nahrungsmittelchemiker sein. A. Gehring.

Wasseruntersuchung. G. V. Alexander, R. E. Nusbaum und N. S. McDonald[1] bestimmen die *Strontiumgehalte* (außerdem auch die *Ca-* und *Mg-Gehalte*) *von natürlichen Wässern spektralanalytisch* nach der „Kupferfunken"-Methode[2], bei welcher die Spektren in einem hochgespannten Funken zwischen Kupferelektroden erzeugt werden, auf die eine Probe (50 μg oder weniger) des zu untersuchenden Materials aufgebracht wird. Um den Einfluß von Na und K auf die Sr-, Ca- und Mg-Bestimmung zu vermindern, werden dem Wasser 50 mg Na als NaCl je Liter als spektrographischer Puffer zugesetzt. Wenn Ca und Sr allein bestimmt werden sollen, setzt man außerdem 50 mg Mg als $MgCO_3$ je Liter zu. Folgende *Versuchsbedingungen* wurden eingehalten: Lichtquelle „ARL High Precision Source", Primärspannung 150 V, Kapazität 0,007 μF, Induktion 410 μH. Als Aufnahmegerät diente der ARL 2 m-Gitterspektrograph (24400 Linien je inch). Verwendete Linien: Ca 4318,7, 4302,5; Mg 3838,3, 2795,5; Sr 4215,5, 4077,7; Mo 3903,0, 2816,2 (Vergleichstandard). Für die Sr-Bestimmung wurde mit der vollen Empfindlichkeit gearbeitet. Die Bestimmungsgrenze liegt bei etwa 0,001 Teilen Sr je Million. Bei den anderen Bestimmungen wurden Neutralfilter für die einzelnen Linien angewandt. Die Ergebnisse der Analysen stimmen mit Bestimmungen durch komplexometrische Titration (Ca, Mg) und durch Flammenphotometrie (Ca) hinreichend überein. — Die Bestimmung von Strontiumspuren in den Wässern erhält steigendes Interesse, weil die Isotopen ^{89}Sr und ^{90}Sr zu den gefährlichsten Produkten der Kernspaltung gehören. Es werden die Strontiumgehalte von 50 verschiedenen Wasserläufen in den USA angegeben. A. Kurtenacker.

E. Möhlau[3] vergleicht drei *Verfahren zur Bestimmung von Kieselsäure im Wasser*, die darin echt oder kolloidal gelöst sein kann. *Die echt gelöste Kieselsäure* wird nach dem *colorimetrischen Verfahren von* Winkler durch die Gelbfärbung erfaßt, die sie mit einer salzsauren Lösung von Ammoniummolybdat ergibt. Nach der üblichen Vorschrift werden in 2 gleich große Gläser 100 bzw. 105 ml klares Untersuchungswasser pipettiert. In die 100 ml-Probe gibt man noch 1 g Ammoniummolybdat und 5 ml 10%ige Salzsäure und läßt dann zur 105 ml-Probe aus einer Mikrobürette so lange Pikrinsäure (0,60 g zu 100 ml gelöst) oder K_2CrO_4 (0,53 g zu 100 ml gelöst) fließen, bis die beiden Wasserproben in der Aufsicht gleiche Färbung zeigen. Der bei Anwesenheit von PO_4^{3-} entstehende Phosphormolybdänsäurekomplex wird durch Zusatz von 1 g Oxalsäure 100 ml Wasser zerstört. — Die Versuche zeigen, daß die Bestimmung der Kieselsäure auch durch reduzierende Substanzen, insbesondere Fe^{2+}, gestört wird. In diesem Fall oxydiert man mit 3 Tropfen konz. HNO_3 in der Siedehitze, gibt zu der noch heißen Lösung die anderen Reagenzien, läßt abkühlen und vergleicht dann die Färbungen. — Es stellte sich ferner heraus, daß die Oxalsäure nicht nur den Phosphat-, sondern auch den Silicatkomplex angreifen kann. Verf. empfiehlt daher, die Kieselsäure mit Salzsäure unlöslich abzuscheiden und im Filtrat das Phosphat zu bestimmen. — *Nach dem gewichtsanalytischen Verfahren von* Treadwell wird durch mehrmaliges Eindampfen mit

[1] J. Amer. Water Works Assoc. **46**, 643–654 (1954). Atomic Energy Project, Univ. Los Angeles, Calif. (USA).

[2] Fred, M., N. H. Nachtrieb und F. S. Tomkins: J. Amer. Optical Soc. **37**, 279 (1947).

[3] Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **92**, 318–325 (1953). Bez.-Hyg.-Inst., Dresden.

Salzsäure SiO_2 in bekannter Weise unlöslich gemacht. – Beim *Kationenaustauschverfahren von* NAUMANN[1] wird das Wasser durch einen Kationenaustauscher, z. B. H-Wofatit, filtriert und durch Eindampfen des Filtrats die Kieselsäure abgeschieden. Das zu untersuchende Wasser wird langsam, etwa 2 Tropfen/sec, durch die Säule, die stets mit Wasser bedeckt sein muß, filtriert. Bis zur Einspielung des Filters, daran zu erkennen, daß der Laugenverbrauch entnommener Proben konstant bleibt, müssen erst etwa 3—400 ml H_2O hindurchlaufen. — Da nach dem ersten Verfahren nur die echt gelöste, nach den beiden anderen die gesamte Kieselsäure erfaßt wird, kann aus der Differenz dieser Bestimmungen die kolloidal gelöste errechnet werden.

G. DENK.

Zur Arsenbestimmung in Mineralwässern eignet sich nach M. KOBROVÁ[2] die amperometrische Titration mit Bromat (die auch von N. KONOPIK[3] empfohlen wird). Nach KOBROVÁ wird die Titration mit rotierender Platinelektrode und gesätt. Kalomelelektrode ohne angelegte äußere Spannung durchgeführt. Die Brücke ist mit gesättigter KCl-Lösung gefüllt. Man versetzt die 4—50 μg As_2O_3 enthaltende Lösung mit soviel 6 n Salzsäure, daß deren Konzentration in dem Endvolumen von 40—50 ml 1—2 n beträgt. Dann gibt man 0,25 g KBr zu, läßt die Platinelektrode mit 600 U/min rotieren und titriert mit 0,001 n bis 0,01 n $KBrO_3$-Lösung. In Mineralwässern wird das Arsen zunächst durch Destillation angereichert. Man verdampft dazu die Wasserprobe (die das As fünfwertig enthält) zur Trockne, nimmt den Rückstand mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure auf, spült mit 50 ml 6 n Salzsäure in den Destillationskolben, gibt 0,1 g $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ und 0,03 g KBr zu und destilliert. 40 ml des Destillates versetzt man mit 10 ml Wasser und titriert wie oben angegeben.

A. KURTENACKER.

Eine schnelle mikrocolorimetrische Methode zur Bestimmung von gelöstem Sauerstoff in Wasser hat W. F. LOOMIS[4] ausgearbeitet. Das Verfahren beruht auf der Oxydation von reduzierter Indigocarminlösung durch den Sauerstoff. Die Intensität der entstehenden Rotfärbung wird gemessen. *Ausführung.* Die Bestimmung erfolgt direkt in einer 1 ml „Tuberculin-Spritze", die durch einen kleinen Holzblock mit entsprechender Bohrung in einer 10 mm-Glasküvette gehalten wird. Durch eine passende schwarze Maske wird die Lichtdurchtrittsöffnung genau festgelegt. Kleine 60 ml-Flaschen, die durch Gummikappen verschließbar sind, dienen als Reagensaufbewahrungsbehälter. Die Reagenslösung wird aus 1,0%iger Indigocarminlösung hergestellt, die noch je 1% Glucose und Kaliumcarbonat enthält. Die Flaschen werden zur Hälfte mit Reagenslösung gefüllt, die Gummikappen übergestülpt und die Luft durch 10 min langes Einleiten von Stickstoff aus einer Bombe durch 2 Stck. Hypodermic-Nadeln Nr. 22 verdrängt. Unter Überdruck wird das Reagens in einem Wasserbad bei 80—90° C eine Stunde lang erhitzt und somit reduziert. Der Blindabsorptionswert wird bestimmt, indem man 0,50 ml dieser vorbehandelten Reagenslösung in die Spritze saugt und im Spektrophotometer bei 580 mμ mißt. Anschließend werden 0,50 ml des zu untersuchenden Wassers mit der bereits mit Reagenslösung gefüllten Spritze aufgesogen, die Nadel entfernt, die Spritze mit einer kleinen Kappe verschlossen, der Inhalt durchgemischt und die sich sofort entwickelnde Rotfärbung unmittelbar gemessen. Die Färbung verblaßt je Minute um etwa 1%, es sind deshalb mehrere Bestimmungen schnell hintereinander auszuführen, die dann höchstens 2—5% Abweichungen voneinander zeigen. Die

[1] NAUMANN, C. W.: Neue Wege der Wasseranalyse, Leipzig 1952.
[2] Chem. Listy **48**, 1039—1042 (1954) [Tschechisch]. Forsch.-Inst. f. Bäder, Prag.
[3] Österr. Chem.-Ztg. **55**, 46 (1954).
[4] Analyt. Chemistry **26**, 402—404 (1954). Loomis Lab., Greenwich, Conn. (USA).

Eichkurve wird aus Wasser, das 100%ig mit Luft gesättigt ist, durch entsprechende Verdünnung unter den gleichen Bedingungen aufgestellt. Das LAMBERT-BEERsche Gesetz wird von 0–100% Sättigung erfüllt. Nitrate, Chlorate, Nitrite, Sulfite und Eisensalze stören die Bestimmung und müssen entfernt werden. H. POHL.

Zur maßanalytischen Bestimmung von Sulfat in Wasser fällt R. SIJDERIUS[1] mit einem Überschuß von Bariumchlorid und titriert mit einer Lösung von Äthylendiamintetraacetat (Komplexon III) zurück[2]. Der Niederschlag von $BaSO_4$ muß nach der Fällung längere Zeit, am besten über Nacht, stehen. Bei Wasseranalysen würden auch Calcium und Magnesium mit titriert. Es ist daher am besten, sie vor der Sulfatbestimmung durch einen Kationenaustauscher, z. B. Dowex 50, zu entfernen. *Sulfatbestimmung.* Zu 100 ml des enthärteten Wassers gibt man 1 ml 2 n Salzsäure und 25 ml einer Bariumchloridlösung mit 1,2 g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ im Liter, kocht 5 min und läßt über Nacht warm stehen. Nach dem Abkühlen werden 4 ml Pufferlösung (10 g Dikaliummagnesiumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure in 200 ml Wasser gelöst und mit einer Lösung von 70 g NH_4Cl in 1800 ml 25%igem Ammoniak vereinigt) und 7 Tropfen Indicatorlösung (0,5 g Eriochromschwarz T und 4,5 g Hydroxylammoniumchlorid in 100 ml Alkohol gelöst) hinzugefügt. Dann wird mit einer Standardlösung von Dinatriumäthylendiamintetraacetat (3,9 g je Liter) auf ein reines Blau titriert. 1 ml dieser Lösung entspricht 1 mg SO_4^{2-}. Die Einstellung erfolgt gegen eine Lösung von 1,042 g $CaCO_3$ in Salzsäure, die zum Liter verdünnt wurde. G. DENK.

Die hochfrequenztitrimetrische Mikrobestimmung von Chlorid und Sulfat in Meerwasser (1–5 mg in 0,3–0,4 ml) mit Hilfe des Sargent Oscillometers V wird von G. S. BIEN[3] beschrieben. Genau 0,3 ml der Probe werden verdünnt, mit 0,1 n Essigsäure angesauert (Methylrot), kurz aufgekocht, nach dem Abkühlen mit 40 ml Dioxan vermischt und in der Meßzelle zum Oscillometer mit Wasser (etwa 60 ml) bis zur vorgeschriebenen Höhe aufgefüllt. Dann wird Sulfat mit einer eingestellten Bariumacetatlösung, direkt anschließend Chlorid mit einer eingestellten Silberacetatlösung aus einer GILMONT-Ultramikrobürette titriert. Die Dioxanzugabe verbessert die Endpunktsanzeige in dem grundsätzlich der Konduktometrie gleichen Titrationskurvenbild. Noch 0,5–0,01 mg Chlorid und 0,15–0,003 mg Sulfat werden auf 2% erfaßt. Bis zu einem gewissen Grad können auch unter 0,1 mg Sulfat noch titriert werden, wenn mit bekannten Sulfatzusätzen gearbeitet wird. K. CRUSE.

Über ein registrierendes Wechsellichtphotometer zur kontinuierlichen Bestimmung von gasförmigen Chlor, Schwefeldioxyd, Stickstoffdioxyd und Wasserdampf in der Betriebskontrolle berichten C. CHERRIER, L. VEROT und R. WAGNER[4]. Das Gerät ist robuster als andere, mit Gleichspannungsverstärkern ausgestattete Anordnungen. Es arbeitet nach folgendem Prinzip (siehe Abbildung und Schaltschema im Original): Aus der sichtbaren und ultravioletten Strahlung einer 100 Hz-Wechsellichtquelle, deren Wechselfrequenz man mechanisch (rotierender Sektor) oder elektrisch (Quecksilberdampflampe) einstellt, wird ein schmales

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 28–32 (1954). Waterworks, Rotterdam (Holland).

[2] Vgl. R. SIJDERIUS: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 517 (1954); vgl. diese Z. **144**, 134 (1955).

[3] Analyt. Chemistry **26**, 909–911 (1954). Scripps Inst. of Oceanogr., Univ. La Jolla, Calif. (USA.)

[4] Spectrochim. Acta (London) **6**, 87–94 (1954). Central de la Sté. de St. Gobain, I bis, place de Saussaies, Paris.

Lichtbündel (3 · 6 mm) ausgeblendet. Über ein geeignetes Monochromatfilter und einen Kollimator wird es zwei aneinanderstoßenden 90°-Prismen zugeleitet, an deren Basisflächen es durch Totalreflexion in zwei gegenläufige Strahlenbündel aufgeteilt wird. Eines von ihnen gelangt durch eine verstellbare Blende auf die Kathode der Vergleichsphotozelle, das andere durchsetzt die in den Gasstrom eingeschaltete Durchflußküvette und fällt auf die Kathode der Meßzelle. Die beiden Photozellen sind über ein Potentiometer in Reihe geschaltet. Von diesem Potentiometer wird der Differenzstrom beider Zellen über einen Spannungsteiler, der zur Einstellung des Meßbereiches dient, dem Eingang eines mehrstufigen, auf 100 Hz abgestimmten Wechselspannungsverstärkers zugeleitet, an welchen sich eine Gleichrichterschaltung schließt. Diese liefert eine der jeweiligen Gaskonzentration proportionale Gleichspannung an ein Voltmeter, ein Registriergerät und eine Relaisanlage, welche ein Alarmsignal auslöst, sobald vorgegebene, einstellbare Konzentrations- bzw. Spannungsgrenzen überschritten werden. Zur Eichung des Gerätes gleicht man zunächst die Lichtströme der beiden Photozellen mit Hilfe des Eingangspotentiometers ab und errichtet die Eichkurve mit Gasmischungen bekannter Zusammensetzung. Zur Bestimmung von Chlor und Stickstoffdioxyd benutzt man Optik (Prismen und Linse) aus Uviolglas sowie Blaufilter, bei der Bestimmung von Schwefeldioxyd Quarzoptik und eine auf Quarz aufgedampfte Silberschicht, die von 3050—3200 Å durchlässig ist, oder ein in gleicher Weise hergestelltes Kaliumfilter, mit einem Durchlässigkeitsbereich von 2650—2850 Å. Wasserdampf bestimmt man nephelometrisch, indem man das Analysengas durch rauchende Schwefelsäure bekannten SO_3-Gehalts und die resultierenden SO_3-Nebel durch die Küvette leitet. — Mit dieser Anordnung konnten die Verf. Gehalte von 0,005—1% Chlor in Chlorwasserstoff, 0,005—1% Schwefeldioxyd im Schwefelsäuresynthesegas, 0,005—0,5% bzw. 10—12% (nach Einschaltung eines geeichten Farbfilters in den Vergleichsstrahlengang) Stickstoffdioxyd und 10—250 mg H_2O/m^3 bestimmen.

H. Specker.

Über die Anwendung der Thermowaage für die Analyse eines Gemisches aus $Ca(OH)_2$, $Mg(OH)_2$, $CaCO_3$ und Dolomit berichten M. Gibaud und M. M. Geloso[1]. Als Zersetzungstemperaturen wurden gefunden: Im Luftstrom für $Mg(OH)_2$ 380° C, $Ca(OH)_2$ 490° C, $MgCO_3$ 420° C. Im CO_2-Strom zeigt $MgCO_3$ eine erste Zersetzungsstufe bei 460° C und eine zweite bei 560° C. Offensichtlich verläuft die Reaktion in 2 Stufen unter intermediärer Bildung eines basischen Carbonats: $2\,MgCO_3 \rightarrow CO_2 + 2\,MgO \cdot CO_2 \rightarrow 2\,MgO + CO_2$. Bei $CaCO_3$ liegt der Beginn der Zersetzung im Luftstrom bei 790° C, im CO_2-Strom bei 950° C. Dolomit zeigt im CO_2-Strom eine erste Stufe bei 790° C ($MgCO_3 \rightarrow MgO$), eine zweite bei 950° C ($CaCO_3 \rightarrow CaO$). — Zur Analyse von unbekannten Gemischen wird auf der Thermowaage 1 g der Substanz mit einer Temperatursteigerung von 5° C/min im CO_2-Strom (30 Liter Std) erhitzt. Aus den Haltepunkten der Gewichts-Temperaturkurve kann entnommen werden, welche Verbindungen vorliegen und aus dem Gewichtsverlust bei der charakteristischen Temperatur ergibt sich die Menge dieser Verbindungen. G. Denk.

Zur schnellen Gehaltsbestimmung von technischem Siliciumcarbid an SiC empfehlen H. Funk und H. Schauer[2] die Verbrennung im Sauerstoffstrom, die mit Pb_3O_4 (nicht PbO_2) als Zuschlag bei 1200° C in 20 min quantitativ erfolgt. Von dem so gefundenen Gesamtkohlenstoff ist der freie Kohlenstoff abzuziehen, der durch Verbrennen ohne Zuschlag gefunden wird. — *1. Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs.* 100 mg der feinst gepulverten und bei 110° C getrockneten Substanz bringt man in das Verbrennungsschiffchen, überdeckt mit etwa 500 mg Mennige

[1] Chim. analytique **36**, 153—158 (1954). Fac. Sciences, Paris.

[2] Chem. Techn. **6**, 432—433 (1954). Univ. Halle-Wittenberg.

und leitet Sauerstoff durch das Verbrennungsrohr (2—3 Blasen/sec). Bei einer Temperatur von 650—700° C schiebt man das Schiffchen in die Heizzone und erhitzt 25 min auf 1200° C. Das entwickelte Kohlendioxyd wird im Kaliapparat aufgefangen und gewogen. — *2. Der freie Kohlenstoff* wird bei 800 ± 25° C nach dem gleichen Verfahren ohne Zuschlag von Mennige ermittelt. Aus der Differenz der beiden Bestimmungen ergibt sich der als Carbid gebundene Kohlenstoff und damit der Reingehalt an SiC. — *3. Schmelzaufschluß.* 3 g KNO_3 und 9 g KOH werden im Nickeltiegel langsam auf schwache Rotglut erhitzt. Auf die erstarrte Schmelze gibt man 500—700 mg Siliciumcarbid und erhitzt wieder langsam bis auf dunkle Rotglut. Nach 12—15 min ist der Aufschluß beendet. SiO_2 sowie Fe und andere Verunreinigungen usw. können nun in üblicher Weise bestimmt werden. — Ermittelt man das freie Si nach der Methode von M. Philips[1] durch Kochen mit Natronlauge und nachfolgende volumetrische Bestimmung des entwickelten Wasserstoffs, so kann man die als SiO_2 vorliegende Menge Silicium berechnen:

$$Si_{Gesamt} - (Si_{Carbid} + Si_{frei}) = Si_{SiO_2}.$$

G. Denk.

Ein Verfahren zur Bestimmung des Thoriumgehalts in Manganknollen beschreibt C. M. E. Matthews[2]. Das Verfahren beruht darauf, daß einmal die aufgeschnittene Knolle, das andere Mal ein aus der Knolle hergestelltes feines Pulver direkt auf die Schicht einer Ilford C2-Platte aufgebracht wird und nach geeigneter Expositionszeit (3—4 Wochen) in einem lichtdichten Kasten und nach der Entwicklung der Platten die Gesamtzahl der α-Spuren, sowie ihre Reichweiteverteilung gemessen wird. Wegen den Einzelheiten der Durchführung und Auswertung muß auf das Original verwiesen werden. F. Weigel.

Das Verfahren zur Kohlensäurebestimmung in Gesteinen nach Bruchhausen[3] hat K. Doerffel[4] verbessert (Abb. 1). Zur Zersetzung der Probe dient an Stelle der Salzsäure die schwerer flüchtige Perchlorsäure als 5%ige Lösung. Die Zersetzung erfolgt bei einem Vakuum von 100 bis 200 mm Hg-Säule in einem Kjeldahl-Kolben, der am Hals ein Ansatzrohr besitzt, das mit einem durchbohrten Gummikorken in einen Ansatz eines Dreihalskolbens gesteckt ist. Man absorbiert im Dreihalskolben in 0,1 n Bariumhydroxydlösung unter Rühren mit einem Magnetrührer. Nach etwa 1 Std zeigt ein angeschlossenes Manometer konstanten Enddruck an. Jetzt titriert man mit 0,1 n Salzsäure gegen Phenolphthalein als Indicator zurück. K. Brodersen.

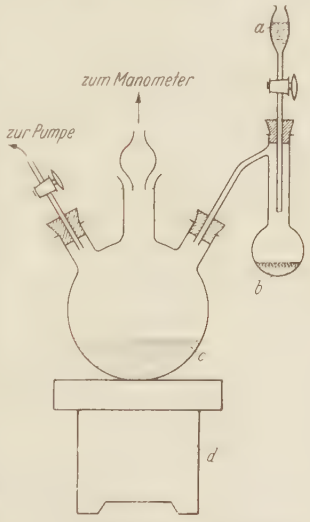


Abb. 1. Apparat zur Kohlensäurebestimmung nach Doerffel.

Zur photometrischen Bestimmung des Phosphors in Gesteinen empfehlen H. Baadsgaard und E. B. Sandell[5] das Verfahren der Überführung in die gelbe

[1] Z. angew. Chem. **18**, 1969 (1905).
[2] Sci. Proc. Roy. Dublin Soc. **26**, Nr. 16, 275—288 (1954).
[3] Müller, G. O.: Praktikum der quantitativen Analyse, S. 339. Leipzig 1952.
[4] Chem. Techn. **6**, 391—392 (1954). Bergakademie Freiberg/Sa.
[5] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 183 187 (1954). Univ. Minneapolis, Minn.

Molybdatovanadatophosphorsäure[1], deren Lösungen das LAMBERT-BEERsche Gesetz im Konzentrationsbereich von 0–50 p.p.m. P_2O_5 (0 5 · 10 ^{3} %) befolgen und bei etwa 460 mμ photometriert werden. Unterhalb 450 mμ ist die Absorption der Reagenzien merklich, oberhalb 470 mμ nimmt die Empfindlichkeit der Farbreaktion ab. Gehalte von 1,6 % TiO_2 oder 0,1 % ZrO_2 stören nicht. As und Ge kommen in Silicatgesteinen nur in geringen Mengen vor, so daß der resultierende Fehler zu vernachlässigen ist. Eisengehalte von 15 % Fe_2O_3 erhöhen die Resultate um 0,005 % P_2O_5, können aber durch Vergleichsmessung kompensiert werden. Das gleiche gilt für andere gefärbte Komponenten. Fehler, die durch eingeschlepptes Silicium verursacht sind, werden durch Extinktionsmessung an einer Blindprobe korrigiert. Die Methode gestattet es, Phosphorgehalte von 0,01 – 1,0 % P_2O_5 mit einer Genauigkeit von mindestens 0,01% P_2O_5 — bei kleinen Gehalten noch genauer — zu bestimmen. *Arbeitsweise.* In einem bedeckten Platintiegel befeuchtet man 0,5 g Gesteinspulver mit 1 ml Wasser und fügt 4 ml konz. Salpetersäure hinzu, danach unter Rühren mit einem Platindraht 5 ml Flußsäure. Man dampft vorsichtig zur Trockene und erhitzt kurz auf 200–250° C (bei stärkerem Erhitzen findet man zu wenig Phosphor!). Nach Abkühlung wiederholt man die Operation zuerst mit 4 ml Salpetersäure und 2 ml Flußsäure, dann noch einmal mit 4 ml Salpetersäure. Zum Schluß vertreibt man die Flußsäure durch 30minutiges Erhitzen. Den Trockenrückstand befeuchtet man mit Wasser, überführt ihn mit 4 ml stickoxydfreier Salpetersäure in ein Becherglas, verdünnt auf 25 ml und erhitzt auf dem Dampfbad bis zur völligen Auflösung des Rückstandes. Bei hohen Titangehalten im Gestein können Trübungen auftreten, die man nach kurzem Kochen abfiltriert. Die klare Lösung verdünnt man in einem 50 ml-Meßkolben bis zur Marke, pipettiert 25 ml in einen zweiten 50 ml-Kolben, gibt 5 ml Ammoniumvanadatlösung (siehe unten) und 5 ml Ammoniummolybdatlösung (siehe unten) zu, füllt zur Marke auf und mißt nach 30 min die Extinktion bei etwa 460 mμ. Als Vergleich benutzt man den auf 50 ml verdünnten Rest der Ausgangslösung. In einem Leerversuch ermittelt man die Korrektur für Silicium. Die Eichkurve erhält man mit Standardlösungen. Ammoniummolybdatlösung: 50 g Ammoniummolybdat werden in 500 ml warmen Wassers gelöst; die Lösung läßt man über Nacht stehen, filtriert dann und füllt auf 1 Liter auf. Ammoniumvanadatlösung: 2,5 g Ammoniumvanadat löst man in 500 ml heißen Wassers, gibt nach Abkühlung 20 ml konz. Salpetersäure zu und läßt über Nacht stehen. Dann filtriert man und verdünnt zu 1 Liter. H. SPECKER.

Die spektrographische Analyse von Elementen geringer Konzentration in Extrakten aus Pflanzen und Böden als Dithizonate bearbeitet W. J. WARK[2]. Er gibt eine Arbeitsvorschrift zur chemischen Aufarbeitung von Böden und Pflanzenaschen. Die spektrographische Prüfung der *Dithizonate*, die von zahlreichen Proben bei p_H 8,3 gewonnen wurden, ergab, daß sie aus Cu, Co, Zn, Pb, Ag, Sn, Fe und Mn bestanden. Das Bestreben, das agrikulturchemisch wichtige Mangan bei der Aufarbeitung mit zu erfassen, bedingt einige Schwierigkeiten und zwingt zur genauen Einhaltung von p_H 8,3. Die quantitative spektrochemische Bestimmung beschränkt sich auf Co, Cu und Zn. Oxyde dieser Elemente werden mit Graphitpulver gemischt in eine Bohrung in der unteren Graphitelektrode gebracht. Als Bezugselement wird Lithium zugesetzt. Zur Anregung dient ein hochspannungsgezündeter Gleichstrombogen von 9,6 A und 220 V. Die Auswertung erfolgt über Eichkurven in der üblichen Weise. J. VAN CALKER.

[1] Vgl. diese Z. **141**, 297 (1954), wo auch die ältere Literatur angegeben ist.

[2] Analyt. Chemistry **26**, 203–205 (1954). Ontario Agricultural College, Guelph, Ont. (Canada).

Ein Verfahren zur Bestimmung von Zink in Böden oder in biologischem Material auf Grund der Extrahierbarkeit mit *Di-2-naphthylthiocarbazon (I)* wird von A. E. Martin[1] beschrieben. Das Reagens ist wirksamer als Dithizon, das Zink wird bei p_H 7–9,5 (aus Citratlösung) bei einmaligem Ausschütteln mit I zu 100%, mit Dithizon aber nur zu 70—90% in die Chloroformphase übergeführt[2]. Aus der Chloroformlösung läßt sich das Zink mit verdünnter Salzsäure quantitativ in die wäßrige Phase zurückführen. In der Probe anwesendes Kupfer und Kobalt gehen unter den Bedingungen der Zinkextraktion ebenfalls weitgehend in die Chloroformlösung, die aber zum Unterschied von der Zinklösung gegenüber verdünnter Salzsäure (bis zu etwa n Konzentration) vollkommen beständig ist. Die von Cholak u. Mitarb.[2] vorgeschlagene gemeinsame Ausschüttelung mit I und Diäthyldithiocarbaminat bringt gegenüber der Ausschüttelung mit I allein keine Vorteile. 50 μg Zn werden in Gegenwart etwa gleich großer Mengen Cu und Co, sowie großer Überschüsse an Fe, Ti, Ca und Phosphat zu 97—102% wiedergefunden. — *Ausführung.* Die bei der Extraktion der Bodenproben mit Schwefelsäure oder bei der nassen Veraschung von biologischem Material erhaltene Lösung wird mit 2 ml konz. Schwefelsäure versetzt und mit Wasser auf 50 ml verdünnt. Dann fügt man 50 ml 0,096 m Ammoniumcitratlösung (p_H 10,8) und nach dem Abkühlen 5 ml Di-2-naphthylthiocarbazonreagens (250 mg je Liter $CHCl_3$) zu, schüttelt 1 min und zieht die Chloroformphase in einen zweiten Scheidetrichter ab. Die Ausschüttelung wird mit neuen Reagenslösungen wiederholt, bis sich deren Farbe nicht mehr ändert. Das Zink wird aus den vereinigten Chloroformlösungen durch kräftiges Schütteln mit 0,5 n Salzsäure zurückgewonnen. Man reinigt die saure Lösung durch zweimaliges Ausschütteln mit je 2 ml $CHCl_3$, verdampft die Lösung dann zur Trockne und erhitzt den Rückstand mit 5 ml etwa 1:3 verdünnter Salpetersäure. Dann fügt man 2 Tropfen konz. Schwefelsäure und 0,5 ml 72%ige Perchlorsäure zu, raucht ab und erhitzt auf 300–350° C. Der abgekühlte Rückstand wird mit 1 ml Grundlösung (0,1 m NH_4Cl-, 0,02 m KSCN-Lösung, 0,0002% Methylrot) gelöst, die Lösung wird zwischen −0,8 und −1,3 V (gegen die gesätt. Kalomelelektrode polarographiert. Die Zinkmenge wird dem Polarogramm entnommen.

A. Kurtenacker.

Um Bor in Böden und Pflanzen zu ermitteln, vereinfachen W. T. Dible, E. Truog und K. C. Berger[3] die Bestimmung mit Curcumin. Die saure Lösung, die Borsäure und Curcumin enthält, wird zur Trockne eingedampft, das rote Reaktionsprodukt, Rosocyanin, in Alkohol gelöst und die Farbintensität, die proportional der Borsäurekonzentration ist, gemessen. Die Reaktion wird zwar durch eine Anzahl von Ionen gestört, doch kommen diese im allgemeinen nicht in die zur Colometrie verwendeten Lösungen, abgesehen von Nitrat, dessen Konzentration nicht größer als 20 Teile je Million (p.p.m.) sein soll. — *Ausführung.* 1. Zur Bestimmung des *löslichen Bors* kocht man 10 g der Bodenprobe mit 20 ml Wasser 5 min am Rückflußkühler und filtriert oder zentrifugiert. — 2. *Bestimmung des Gesamtbors.* 0,5 g Bodenprobe werden mit 3 g Na_2CO_3 geschmolzen. Man nimmt mit 50 ml Wasser auf und gibt langsam 4 n Schwefelsäure dazu, bis p_H 6–6,8 erreicht ist. Die Flüssigkeit, deren Volumen nicht mehr als 150 ml betragen soll, wird im Meßkolben mit 95%igem Alkohol auf 500 ml verdünnt, nachdem sie vorher mit Na_2CO_3 schwach alkalisch gemacht wurde. Zu 400 ml der klaren Lösung gibt man

[1] Analyt. Chemistry **25**, 1853—1858 (1953). Commonwealth Scientific and Industrial Res. Organization, Brisbane (Australien).

[2] Cholak, J., D. M. Hubbard and R. E. Buckey: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **15**, 754 (1943).

[3] Analyt. Chemistry **26**, 418—421 (1954). Univ. Madison, Wis. (USA).

100 ml Wasser, dampft ein, glüht den Rückstand im Platintiegel, um organisches Material zu zerstören, und nimmt dann mit 5 ml 0,1 n Salzsäure auf. — **3. Zur Bestimmung von Gesamtbor in Pflanzen** werden 0,25—0,5 g des Materials bei 550° C verascht. Der Rückstand wird in 0,1 n Salzsäure gelöst und mit Wasser auf 10 oder 20 ml verdünnt. Für die colorimetrische Messung wird jeweils 1 ml der nach 1—3 erhaltenen Lösungen (0—2 μg Bor enthaltend) mit 4 ml einer Curcumin-Oxalsäurelösung (0,04 g Curcumin und 5 g Oxalsäure in 100 ml 95%igem Alkohol gelöst; in dunkler Flasche einige Tage haltbar) versetzt. Man dampft bei 55° C ein, trocknet bei der gleichen Temperatur, nimmt mit 25 ml 95%igem Alkohol auf, filtriert und mißt bei 540 mμ. Mit bekannten Mengen Bor wird eine Eichkurve aufgestellt. G. Denk.

Für die Schnellbestimmung von Nitrat im Boden oder in Pflanzen empfehlen J. L. Nelson, L. T. Kurtz und R. H. Bray[1] die Anwendung der von R. H. Bray[2] schon früher beschriebenen festen Reagensmischung, die aus Citronensäure (Komplexbildner für Eisen), Bariumsulfat (Sammler), Zn — $MnSO_4$ (zur Nitratreduktion), Sulfanilsäure + α-Naphthylamin (für die Farbreaktion) besteht. Die Intensität der Rotfärbung wird gemessen. Etwa vorhandenes Nitrit wird mitbestimmt. Kupfer stört bis zu 10 μg nicht, Aluminium auch in große Menge nicht. Die Genauigkeit beträgt 5%. *Ausführung.* 1 ml des Boden- oder Pflanzenextraktes, der etwa 0,1 n an Salzsäure sein soll, versetzt man mit 9 ml Essigsäure (20 ml Eisessig in 100 ml) und 0,3—0,5 g der festen Reagensmischung (s. unten), schüttelt 50—60 sec und zentrifugiert. Die Farbintensität der klaren Lösung wird in einem Filterphotometer mit grünem Filter oder in einem Spektrophotometer bei 520 mμ gemessen. Der Nitratgehalt ergibt sich aus einer Eichkurve, die mit bekannten Mengen Nitrat (0,2—1,0 μg ml Stickstoff) aufgenommen wurde. — Zur Darstellung der festen Reagensmischung werden 10 g $MnSO_4 \cdot H_2O$, 2 g fein gepulvertes Zink, 4 g Sulfanilsäure und 2 g l-Naphtylamin, jedes für sich, mit insgesamt 100 g Bariumsulfat, welches bei 100° C getrocknet wurde, gut gemischt und dann alles zusammen mit 75 g Citronensäure verrieben. Die Mischung ist, in dunkler Flasche aufbewahrt, monatelang haltbar. G. Denk.

Ein neues photoelektrisches Colorimeter zur Bestimmung der Phosphorsäure in Böden nach Egnér (Molybdänblauverfahren) beschreiben H. Peter und W. Höhne[3]. Das Instrument ist gekennzeichnet durch Verwendung von Hochvakuumzellen, batteriegetriebener Lichtquelle, Glimmstreckenstabilisatoren und Durchlaufküvetten. Zur Vermeidung von Ermüdungserscheinungen werden Photozellen nach dem Prinzip des Hallwachs-Effektes verwendet. Das Instrument ist eingehend beschrieben. A. Kurtenacker.

Ein selektives und höchst empfindliches Verfahren zur polarographischen Bestimmung sehr kleiner Molybdänmengen in Pflanzenmaterial hat G. B. Jones[4] angegeben. Es beruht auf der Kombination der polarographischen Methode nach G. P. Haight[5] mit der selektiven Extraktion des Molybdäns als α-Benzoinoxim-

[1] Analyt. Chemistry **26**, 1081—1082 (1954). Univ. Urbana, Ill. (USA).

[2] Soil. Sci. **60**, 219 (1945).

[3] Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde **63**, 235—241 (1953). Dtsch. Akad. Landwirtschaftswissensch., Berlin.

[4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 584—590 (1954). Univ. Adelaide (Südaustralien).

[5] Analyt. Chemistry **23**, 1505 (1951); vgl. diese Z. **136**, 133 (1952). — Vgl. auch M. G. Johnson and R. J. Robinson, Analyt. Chemistry **24**, 366 (1952); vgl. diese Z. **137**, 206 (1952/53).

komplex mit Chloroform aus verdünnter schwefelsaurer Lösung. 1—10 g im Ofen getrocknetes Material wird mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Überchlorsäure zerstört und die Kieselsäure abzentrifugiert. Man nimmt dann in soviel Wasser auf, daß eine 1—2%ige schwefelsaure Lösung entsteht, zu der 2 ml 2%iger α-Benzoinoximlösung in Äthylalkohol zugefügt werden. Die Lösung wird gut geschüttelt und dann 3mal mit je 5 ml Chloroform extrahiert. Das Chloroform des Extraktes wird verdunstet, der Rückstand mit 0,2 ml konz. Schwefelsäure versetzt und mit 2 oder 3 Portionen von je 10 Tropfen konz. Salpetersäure unter Erhitzen zersetzt. Hierauf versetzt man mit 2 Tropfen Überchlorsäure, kühlt nach dem Abrauchen, fügt 4,8 ml 1 m Natriumperchloratlösung hinzu, durchmischt gut, entgast mit Stickstoff während 10 min und polarographiert von —0,1 bis —0,8 V gegen die Bodenanode. Zur Analyse wird die Höhe der katalytischen Stufe bei —0,41 V gegen Eichaufnahmen verglichen (Eichlösung: 0,184 g $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4\,H_2O$ in 100 ml, gravimetrisch eingestellt, in 1—100facher Verdünnung). Es ist erforderlich, daß die Lösung möglichst genau 0,75 m an Schwefelsäure und 1 m an Perchlorat ist, da die Stufenhöhe vom Verhältnis beider abhängt und bei höherem Schwefelsäuregehalt die Mo-Extraktion unvollkommen ist.

0—50 μg Mo werden nach dieser Methode analysiert. 0,02 μg/ml werden auf ± 20%, 0,1 μg/ml bereits auf ± 5% genau erfaßt. K. Cruse.

Zur Bestimmung der nichtflüchtigen organischen Säuren in pflanzlichen Extrakten benutzt R. Ja. Školnik[1] die *Papierchromatographie*. Er untersucht Extrakte der Blätter vom Maulbeerbaum (Morus), Aloë (Aloë arborescens), Hauswurz (Sempervivum globiferum und Sempervivum soboliferum). Zunächst führt Verf. Versuche mit reinen organischen Säuren durch. Er untersucht ein Gemisch von Oxal-, Wein-, Citronen-, Äpfel-, Glykol-, Bernsteinsäure in 0,1 m wäßriger Lösung. Von Oxal-, Wein-, Citronen- und Äpfelsäure werden je 0,005 ml aufgetragen, von Glykol- und Bernsteinsäure je 0,02 ml. Als günstigstes Lösungsmittel wird eine Mischung n-Butylalkohol-Ameisensäure-Wasser (18:2:9) angewendet. Das Chromatogramm wird in 48 Std entwickelt, getrocknet und mit 0,04%iger Bromphenolblaulösung besprüht. Auf dem blauen Grund erscheinen die organischen Säuren als gelbe Flecke. — *Arbeitsweise.* 0,5 g des getrockneten pflanzlichen Materials wird mit 1 ml 4 n Schwefelsäure und 1 g Asbest gemischt. Die Extraktion geschieht im Soxleth in 18 Std mit besonders gereinigtem (wasser-, alkohol- und peroxydfreiem) Äther. Der Extrakt wird mit 8 ml Wasser ausgeschüttelt, vom Restäther in der Wärme befreit, auf 10 ml aufgefüllt und filtriert. Ein Teil der Lösung wird auf dem Wasserbad zur Trockene eingedampft, mit 1 ml Wasser aufgenommen und diese höher konzentrierte Lösung neben der ursprünglichen untersucht. Es wurden 0,01—0,06 ml beider Lösungen zum Chromatographieren aufgetragen. — Im Extrakt der Maulbeerblätter findet der Verf. Oxal-, Wein-, Citronen-, Äpfel-, Glykol- und Bernsteinsäure, in den Blättern der Aloë Oxal-, Citronen-, Äpfel- und Bernsteinsäure, in den Blättern von Sempervivum globiferum und Sempervivum soboliferum Oxal-, Citronen-, Äpfel- und Glykolsäure. Isocitronensäure, die andere Autoren fanden, konnte nicht festgestellt werden. Auf die Bedeutung der Chromatographie mit Hilfe der Silicagelsäule zur quantitativen Bestimmung der organischen Säuren wird verwiesen. Martha Wildau.

Schädlingsbekämpfungsmittel. *Für die chromatographische Bestimmung von γ-Hexachlorcyclohexan* (γ-HCH) im Isomerengemisch ersetzen A. Germano, R. Fazan und I. Lossius[2] das bisher verwendete Kieselgel durch Aktivkohle, die leichter in reproduzierbarer Qualität zu beschaffen ist und wohl auch schärfere

[1] Dokl. Akad. Nauk SSSR., (Ber. Akad. Wiss.) N.S., **90**, 847—849 (1953) [Russisch].
[2] Helv. chim. Acta **37**, 1332—1336 (1954). Univ. Lausanne (Schweiz).

Fraktionen gibt. Es wird besonders „Carbo adsorbens Ph H V. Siegfried" oder eine im Adsorptionsvermögen vergleichbare Sorte empfohlen. Zur Beschleunigung der Elution fügt man zu 17 g Kohle 10 g Celite 545, befeuchtet, mischt eine Lösung von 3,4 g Rohrzucker in 10 ml Wasser darunter und trocknet über Nacht bei 110—120° C. Für das technische HCH (im wesentlichen $\alpha + \gamma + \delta$) chromatographiert man mit den hierfür bekannten Lösungsmitteln n-Hexan (bzw. Petroläther vom Siedepunkt 40—60° C) und Nitromethan. Sollen nur Gemische aus $\alpha + \gamma$ analysiert werden, so ist Äthyläther für die Elution vorzuziehen, weil er scharf und ohne ölige Zwischenfraktionen trennt. Eine Arbeitstemperatur von 14—16° C ist nötigenfalls durch einen Kühlmantel herzustellen. Für das Auffangen der Fraktionen, ihre Erkennung und die Kontrolle ihres Reinheitsgrades gelten die bekannten Gesichtspunkte.

Zur Bestimmung von Rückständen von Chlordan und Heptachlor auf Erntegut vergleichen A. Hartzell, E. E. Storrs und H. P. Burchfield[1] die chemischen Methoden von B. Davidow[2] sowie von P. B. Polen und P. Silverman[3] mit der biologischen Aedes-aegypti-Methode von H. P. Burchfield, J. D. Hilchey und E. E. Storrs[4]. Bei Chlordan fand sich eine Übereinstimmung der Ergebnisse, bei Heptachlor gibt der Biotest infolge Maskierung des Wirkstoffes durch Pflanzenlipoide niedrigere Werte. Heptachlor kann jedoch durch Wasserdampfdestillation von solchen Lipoiden getrennt werden. Für beide Insecticide in 7 Arten Erntegut werden die chemisch und biologisch erhaltenen Werte und ihre Korrelationskoeffizienten mitgeteilt.

In pulverförmigen Zubereitungen kann man *Hexachlorcyclohexan (HCH) neben DDT* nach K. H. Wummel[5] auf Grund der Tatsache bestimmen, daß DDT durch Oleum (mit etwa 20—25% SO_3-Gehalt) bei Wasserbadtemperatur in gut wasserlösliche Sulfierungsprodukte umgewandelt wird, während sich HCH dabei indifferent verhält. 0,3—0,6 g Äther- oder Acetonextrakt der Probe werden in einem 100 ml-Rundkolben am tiefsten Punkt des Kolbenbodens gesammelt, mit 15 ml Oleum versetzt und zunächst ohne Bewegung 3 min auf kräftig siedendem Wasserbad, später weitere 10 min unter zeitweiligem vorsichtigen Umschwenken erhitzt. Man kühlt dann in Eis, versetzt anteilweise nacheinander mit 20 ml 80%iger und 40 ml 50%iger Schwefelsäure. Nach vollständiger Kühlung gibt man 20 bis 30 g Eis zu, spült in einem Scheidetrichter und schüttelt gründlich mit 50 ml Benzol aus. Die Benzolschicht wird säurefrei und dann mit salpetersaurem Wasser chlorfrei gewaschen. Den Gesamt-HCH-Gehalt kann man nun in bekannter Weise durch Abspaltung des labilen Chlors unmittelbar in der Benzollösung mit 20 ml n Kalilauge (methylalkoholisch) bestimmen. Für die Bestimmung des γ-HCH-Gehaltes bedient man sich dafür geeigneter spezifischer Verfahren, z. B. der Polarographie oder eines Biotestes.

L. C. Mitchell[6] hat die *papierchromatographische Trennung und Identifizierung von chlorhaltigen organischen Insecticiden*[7] auf Gemische aus o,p'-DDT p,p'-DDT.

[1] Contr. Boyce Thompson Inst. **17**, 383—396 (1954). Boyce Thompson Inst. Plant Res., Inc., Yonkers, N.Y. (USA).

[2] J. Assoc. offic. agric. Chemists **33**, 886 (1950).

[3] Analyt. Chemistry **24**, 733 (1952); vgl. diese Z. **138**, 460 (1953).

[4] Contr. Boyce Thompson Inst. **17**, 57 (1952).

[5] Chem. Techn. **6**, 382—383 (1954).

[6] J. Assoc. offic. agric. Chemists **37**, 530—533 (1954). Dptm. Health, Educ. Welfare, Washington, D.C. (USA).

[7] Mitchell, L. C.: J. Assoc. offic. agric. Chemists **35**, 920, 928 (1952); **36**, 553, 943, 1187 (1953); **37**, 216 (1954); vgl. diese Z. **140**, 58 (1953); **141**, 385 (1954); **144**, 1 (1955).

DDD (auch TDE oder Rhothan genannt) und Methoxychlor (MC) ausgedehnt. Wenn nur DDT, DDD und MC, nicht auch die beiden DDT-Isomeren zu trennen sind, eignet sich eine 1%ige ätherische Lösung von Sojaöl als stationäre und wäßriges 75%iges Aceton als bewegliche Phase. Zur Trennung aller 4 Substanzen nimmt man 25%ige ätherische Lösung von Dimethylformamid und Petroläther. Je nach der Menge Dimethylformamid im Papier überlappen sich entweder die Flecken der DDT-Isomeren oder die von DDD und von MC. W. Fischer.

Eine polarographische Methode zur quantitativen Bestimmung von DDT hat H. Meltzer[1] ausgearbeitet. Da DDT direkt polarographisch nicht reproduzierbar ist, wird es vorher nitriert und dann polarographiert. 25 mg werden hierzu mit 5 ml Nitriersäure 3—4 min auf 100° C erhitzt. Die mit 20 ml Wasser in einen Scheidetrichter überführte Lösung wird dann mit 5 ml Benzol gut geschüttelt, nach dem Absitzen der unteren Phase wird diese entfernt, die Benzolphase mit 5 ml gesätt. Kaliumchloridlösung ohne Schütteln gewaschen und zur Trockne eingedampft (Wasserbad). Der Rückstand wird in Aceton gelöst und mit Aceton auf 50 ml aufgefüllt. Zur Polarographie werden folgende Lösungen verwendet: Stammlösung I: 2 g KCl in 110 ml Wasser und 138 ml Äthylalkohol. Stammlösung II: 4 g KCl und 40 g Natriumacetat-(trihydrat) in 160 ml Wasser. Gelatinelösung: 0,05 g Gelatine in 10 ml Wasser. Aus diesen Lösungen wird die Grundlösung gemischt: 4 ml Gelatinelösung, 24 ml Stammlösung II, 92 ml Stammlösung I. 1 ml der vorbereiteten Probelösung wird mit 2 ml Aceton-Wasser (3:2) und 2 ml Grundlösung versetzt, 10 min mit Wasserstoff behandelt und in Wasserstoffatmosphäre gegen die gesätt. Kalomelelektrode polarographiert (t 2 sec). Zwei Stufen treten auf, deren negativere ausgewertet wird, indem der Kurvenverlauf von 0 bis —0,3 V linear bis —1,3 V verlängert und in diesem Schnittpunkt eine Horizontale gezogen wird. Die Höhe des Polarogramms über dieser Horizontalen bei —1,7 V dient als Stufenhöhe, die mit Eich- und Blindproben verglichen werden kann.

Auch *Anoxid* sowie mit Anoxid behandeltes Getreide können auf diese Weise auf DDT analysiert werden, wenn die Proben so bemessen sind, daß etwa 25 mg DDT enthalten sind, und wenn vor der Nitrierung ein Acetonextrakt gewonnen wird. Bei Mehlproben wird in 1%iger Tetraäthylammoniumjodidlösung als Grundlösung polarographiert: 2 ml Grundlösung werden mit 2 ml Aceton-Wasser (3:2) und 1 ml Probelösung gemischt. Hier wird die Stufenhöhe bei —1,4 V gegen die Nullinie ausgewertet. K. Cruse.

Für die chromatographische Bestimmung von Aldrin und Dieldrin in Zubereitungen, die entweder nur diese Stoffe oder auch noch DDT und Schwefel enthalten, benutzt H. F. Beckman[2] eine von O. T. Aepli, P. A. Munter und J. F. Gall[3] für die HCH-Analyse beschriebene Arbeitsweise. Zur Kennzeichnung der Fraktionen dienen die Farbstoffe „D und C Rot Nr. 18" und „D und C Violett Nr. 2". 50 mg des ersten und 100 mg des zweiten werden in 100 l n-Hexan, gesättigt mit Nitromethan (bewegliche Phase) gelöst. Eine Probe von 20 g des Analysengutes wird 4 Std mit der beweglichen Phase extrahiert. Nach dem Abkühlen wird von etwa ausgeschiedenem Schwefel abgetrennt und nach Zusatz von 2 ml der Farbstofflösung auf 100 ml aufgefüllt. Man bereitet die Säulenfüllung aus 70 g Kieselsäure, 250—300 ml beweglicher Phase und 50 ml Nitromethan im Rührmischer. Aldrin

[1] Nachrichtenbl. dtsch. Pflanzenschutzdienst (Berlin), N.F., **8**, 86—89 (1954). Biol. Zentralanstalt, Klein-Machnow.

[2] Analyt. Chemistry **26**, 922—924 (1954). US. Dptm. of Agricult., Texas Agric. Exp. Station, College Station, Tex.

[3] Analyt. Chemistry **20**, 610 (1948); vgl. diese Z. **131**, 219 (1950).

beginnt zu erscheinen, wenn die Front des roten Farbstoffes die Mitte der Säule erreicht hat. Von diesem Zeitpunkt bis zum Auftreten der 1. Rosafärbung im Eluat sammelt man die 2. Fraktion, die fast alles Aldrin enthält. Die 3. Fraktion sammelt zugleich mit dem Rot das DDT. Anschließend werden solange 10 ml-Fraktionen gesammelt, bis nach dem Eindampfen die weißen Kristalle von Dieldrin erscheinen. Dieses sammelt man dann bis zum Erscheinen des ersten Blau. Aldrin und Schwefel, die zusammen auftauchen, können durch Eindampfen des Eluats, Kristallisierenlassen des Schwefels und Auswaschen des Schwefels mit der beweglichen Phase getrennt werden.

Rückstände von Natrium-2-(2,4-dichlorphenoxy)-äthylsulfat („Crag Herbicid 1") und der Hydrolyseprodukte in Erntegut bestimmen J. N. Hogsett und G. L. Funk[1] nach der Methode von J. H. Jones[2], bei der die Fähigkeit von Natriumalkylsulfaten zur Bildung blauer chloroformlöslicher Komplexe mit Methylenblauchlorid ausgenutzt wird. Das Farbreagens besteht aus einer Lösung von 0,050 0,005 g reinstem Methylenblauchlorid (Eastman-Kodak) in 1 l Wasser, die mit 10 ml konz. Schwefelsäure und 50 g wasserfreiem Natriumsulfat versetzt wird. 25 ml-Aliquote der wäßrigen Wirkstofflösung (Waschlösung des Erntegutes) werden im 250 ml-Schütteltrichter mit 25 ml Reagens und 50 ml Chloroform geschüttelt. Nach 15 min mißt man die Extinktion der Chloroformschicht bei 650 mμ gegen eine ebenso mit reinem Wasser durchgeführte Blindprobe. W. Fischer.

Zur Bestimmung kleiner Mengen Fluoracetat, welches als Natriumfluoracetat („1080") zur Schädlingsbekämpfung dient, schließen A. Dirscherl und M. K. Zacherl[3] die Substanz mit Na_2O_2 in der Nickelbombe auf. Die erkaltete Schmelze wird in Wasser gelöst und nach Ansäuern mit Schwefelsäure die Flußsäure abdestilliert. Die Bestimmung der Fluor-Ionen im Destillat erfolgt nach H. Stetter[4] durch ihre Hemmung von Phosphatase auf Natriumphenylphosphat und anschließende jodometrische Bestimmung des fermentativ abgespaltenen Phenols. Je mehr Fluor sich in der Probe befindet, um so weniger Phenol wird in Freiheit gesetzt und um so mehr Thiosulfat ist zur Rücktitration des unverbrauchten Jods erforderlich. *Ausführung.* Die Lösung der Probe (mit 10 μg bis 7 mg Fluoracetatgehalt) wird in der Nickelbombe nach B. Wurzschmitt[5] nach Zusatz von 1 ml 0,1 n Natronlauge und 7 Tr. Glycerin eingeengt, mit 2 g Na_2O_2 überschichtet und nach dem Verschließen der Bombe mit der Sparflamme gezündet. Man löst die Schmelze in Wasser, dampft in einer Nickel- oder Platinschale auf etwa 5 ml ein und versetzt mit 10 ml Schwefelsäure (1:1). Nach der Arbeitsvorschrift von H. Ballczo und O. Kaufmann[6] wird nun in eine Vorlage von 3 ml 0,1 n Natronlauge destilliert, bis das Volumen des Destillats etwa 200 ml beträgt. Das Destillat wird nach dem Einengen im Meßkolben auf 100 ml verdünnt. Der Fluorgehalt dieser Lösung wird nach S. Kühnel Hagen[7] ungefähr ermittelt und die Lösung dann so verdünnt oder eingeengt, daß in 1 ml 0,05—1 μg F^- enthalten ist, wobei gleichzeitig mit 0,1 n Schwefelsäure gegen Methylrot schwach angesäuert wird. 1 ml dieser Lösung gibt man zu 2 ml Substratpufferlösung (2,18 g Dinatriumphenylphosphat

[1] Analyt. Chemistry **26**, 849—853 (1954). Carbide and Carbon Chemicals Co., South Charleston, W.Va. (USA).

[2] J. Assoc. offic. agric. Chemists **28**, 398 (1945).

[3] Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 340—351. Tierärztl. Hochsch. Wien.

[4] Chem. Ber. **81**, 532 (1948); vgl. diese Z. **129**, 419 (1949).

[5] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **36 37**, 769 (1951); vgl. diese Z. **134**, 372 (1951/52).

[6] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **38**, 237 (1951); vgl. diese Z. **136**, 213 (1952).

[7] Mikrochemie **15**, 313 (1934); vgl. diese Z. **104**, 295 (1936).

werden mit einer Lösung aus 100 ml 0,2 m Citronensäure- + 20 ml 0,2 m Trinatriumcitratlösung zu 100 ml gelöst), setzt im Thermostaten bei 20° C 1 ml der frisch bereiteten Ferment-Citratlösung (siehe unten) zu und hält die Temperatur 2 Std auf 20° C. Dann gibt man 5 ml einer 7,5%igen K_2CO_3-Lösung und 10 ml 0,02 n Jodlösung hinzu, säuert nach 25 min langem Stehen bei Zimmertemperatur mit 3 ml 5 n Schwefelsäure an und titriert mit 0,02 n Thiosulfatlösung gegen Stärke (= Fluoridwert *A*). Mit 1 ml destilliertem Wasser an Stelle der Fluoridlösung erhält man nach der gleichen Methode den Leerwert *B*. Zur Feststellung des Blindwertes *C* werden 2 ml Substratpufferlösung mit 5 ml 7,5%iger K_2CO_3-Lösung, 10 ml Jodlösung und 1 ml Ferment-Citratlösung versetzt. Nach 25 min wird mit 3 ml 5 n Schwefelsäure angesäuert und mit Thiosulfat titriert. Daraus erhält man Prozente Fermentschädigung = $(100/C - B) \times (A - B)$. — Mit Hilfe bekannter Mengen von Fluoracetat stellt man sich nach dem gleichen Verfahren eine Eichkurve auf. Die verwendete Ferment-Citratlösung wird erhalten durch Auflösen der nach STETTER[1] aus Kartoffeln dargestellten Phosphatase in 0,1 m Dinatriumcitratlösung. Die Lösung wird unter öfterem Umschütteln nach Zusatz von 0,2 g Natriumsulfit 2 Std im Thermostaten bei 20° C gehalten und dann filtriert. 1 ml der Lösung soll etwa 15 Phosphataseeinheiten enthalten. G. DENK.

Für die Elementaranalyse von Kohlen, Teer, und dergleichen geben J. GARACH und G. VALDENER[2] einige Modifikationen der üblichen Verfahren an. *Bei der Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff* wird die Verbrennung im Luftstrom statt im Sauerstoffstrom durchgeführt, die Zersetzung der Stickstoffoxyde erfolgt in einem kleinen, mit Kupfer gefüllten Pyrexglasrohr, das zwischen Verbrennungsrohr und dem ersten Absorptionsgefäß angeordnet ist und durch einen besonderen Ofen auf nur 200° C erhitzt wird. Im ganzen besteht der Analysenapparat aus dem System zur Reinigung und zur Einstellung der Strömungsgeschwindigkeit (15 ml/min) der Luft, dem mit versilberten Bimsstein und CuO beschickten und auf 700° C erhitzen Quarzrohr, dem Ofen mit Kupfer und den Absorptionsgefäßen. Die in einem Mikroschiffchen aus Quarz eingeführte Probe wird durch einen automatisch fortbewegten kleinen MÉKER-Brenner erhitzt. Ein Kupferdraht, der in die capillaren Enden des Quarzrohres, des Kupferrohres und des Wasserabsorptionsgefäßes eingeführt ist, verhindert die Kondensation von Wasserdampf. Die Einwaagen der Proben betragen 15—20 mg. Die Resultate stimmen für Kohlenstoff auf 0,2%, für Wasserstoff auf 0,1% überein. Bei der *Sauerstoffbestimmung nach* ZIMMERMANN-UNTERZAUCHER müssen wegen des kleinen O-Gehaltes der Materialien Einwaagen von 30—40 mg angewendet werden. Um zu rasche Gasentwicklung zu vermeiden, wird die Geschwindigkeit der Pyrolyse durch Herabsetzung der Vorwärtsbewegung des Pyrolyseofens verringert. Die Sauerstoffwerte sind auf 0,2% reproduzierbar. *Für die Stickstoffbestimmung* (Mikro-DUMAS) wird ein festes Verbrennungsrohr angewendet. Durch einen Gegenstrom von CO_2 wird die Luft im Augenblick der Einführung der Probe ferngehalten. Die Einwaagen betragen 30—35 mg, die CuO-Schicht wird auf 750° C erhitzt, die Probe wird mit einem großen CuO-Überschuß gemischt, die Verbrennung erfolgt in einem langsamen CO_2-Strom (9 ml/min). Die Resultate weichen um weniger als 0,1% voneinander ab. A. KURTENACKER.

Über die anorganischen Verunreinigungen der Kohle und ihren Einfluß auf die Bestimmung des Sauerstoffs stellte M. BASTICK[3] neue Untersuchungen an[4]. Die

[1] Chem. Ber. **81**, 532 (1948); vgl. diese Z. **129**, 419 (1949).

[2] Chim. analytique **36**, 211—214 (1954). Services des Recherches Chimiques du Gaz de France.

[3] Bull. Soc. chim. France **1954**, 775—780. Fac. des Sciences, Nancy (Frankreich).

[4] Vgl. M. BASTICK, Bull. Soc. chim. France **1952**, 308; vgl. diese Z. **139**, 379 (1953).

anorganischen Bestandteile werden üblicherweise nach empirischen Formeln aus dem Aschegehalt berechnet. Da dieses Verfahren für die viel aschereicheren Keuperkohlen nicht anwendbar ist, wurden diese eingehend analysiert, wobei als wichtigste anorganische Bestandteile Pyrit, Gips, $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$, Fe_2O_3-Hydrate, Ton und Quarz gefunden wurden. — Bei der direkten Bestimmung des freien Sauerstoffs durch Reduktion bei 1200° C im Stickstoffstrom, wobei der Sauerstoff schließlich katalytisch zu CO_2 verbrannt wird, geben auch viele dieser Verunreinigungen Sauerstoff ab. Es wird wieder gezeigt, daß man die störenden Verbindungen mit Salzsäure herauswaschen kann: 10 g der Kohle werden mit 150 ml 10%iger Salzsäure 1 Std unter Luftausschluß gekocht, gewaschen und im Vakuum über P_2O_5 getrocknet. Die direkte Sauerstoffbestimmung liefert dann befriedigende Werte.

G. Denk.

Zur Bestimmung von Natrium und Kalium in Kohlenaschen schließen R. Belcher, A. J. Nutten und H. Thomas[1] die Asche nach L. Smith auf und fällen dann in einem Teil der Lösung Natrium mit Zinkuranylacetat und in einem anderen Teil Kalium mit Natriumtetraphenyloborat. — Nach Ansicht der Verf. gibt die flammenphotometrische Methode zwar weniger gute Werte, dürfte aber, da sie besonders rasch durchzuführen ist, für Serienanalysen brauchbar sein. — *Ausführung.* Die pulverisierte Mischung aus 0,5 g Asche, 4 g $CaCO_3$ und 0,5 g NH_4Cl wird in einem Fingertiegel, in dem sich 0,2 g $CaCO_3$ befinden, gebracht und dann mit 0,5 g $CaCO_3$ überschichtet. Der bedeckte Tiegel, auf dem ein kleines Becherglas mit kaltem Wasser steht, wird durch eine Asbestplatte gesteckt und zunächst so gelinde erhitzt, daß nur Ammoniak, aber kein NH_4Cl entweicht; anschließend wird 1 Std auf dem Mékerbrenner geglüht. — Man digeriert die Schmelze 30 min mit heißem Wasser, filtriert, wäscht 2 mal mit 25 ml kochendem Wasser, gibt zum Filtrat 1—2 Tropfen konz. Salzsäure und verdünnt im Meßkolben auf 100 ml. — Einen aliquoten Teil davon dampft man ein, löst den Rückstand in 1 ml Wasser, fügt 10 ml der Zinkuranylacetatlösung hinzu, rührt 10 min, filtriert nach 1 Std durch Glasfiltertiegel Nr. 4, wäscht 5mal mit 2 ml der Reagenslösung, dann 5mal mit 2 ml Alkohol, der mit Natriumzinkuranylacetat gesättigt ist, und zum Schluß 2mal mit wasserfreiem Äther, saugt 5 min Luft hindurch und wägt nach 30 min. 1 mg Niederschlag = 0,02015 mg Na_2O. — Man kann den Niederschlag auch in Wasser lösen und nach R. Belcher und A. J. Nutten[2] mit 0,1 n Natronlauge titrieren. — Die Kaliumbestimmung erfolgt in einem zweiten aliquoten Teil nach M. Kohler[3]. — Zur Darstellung der Zinkuranylacetatlösung löst man 427 g Zinkacetat und 46 ml 30%ige Essigsäure in 527 ml Wasser sowie 145 g Uranylacetat und 92 ml 30%ige Essigsäure in 748 ml Wasser unter Erwärmen, mischt die heißen Lösungen, gibt 2 ml einer 0,1 n NaCl-Lösung hinzu und filtriert nach 24 Std. G. Denk.

Für die Bestimmung von Phenanthren in Steinkohlenteerprodukten empfehlen L. Blom und W. J. Vranken[4] eine Modifikation der Methode von V. J. Khmelevski und J. S. Levin[5], bei welcher das Phenanthren mit Jodsäure zu Phenanthrenchinon oxydiert wird, das aus der mit Hydrogensulfit gesättigten Lösung durch o-Phenylendiaminhydrochlorid als Phenanthrophenazin gefällt wird. Der Niederschlag wird abfiltriert, gewaschen und nach dem Trocknen gewogen. Carbazol

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 120—127 (1954). Univ., Birmingham (England).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **4**, 595 (1950); vgl. diese Z. **135**, 364 (1952).

[3] Diese Z. **138**, 9 (1953).

[4] Analyt. Chemistry **26**, 404—407 (1954). Staatsmijnen in Limburg, Geleen (Holland).

[5] Org. Chem. Ind. (UdSSR) **7**, 241 (1940).

und Acenaphthen werden vor der Phenanthrenbestimmung durch Fällung mit Formaldehyd entfernt. Die Störung durch Acridin ist bei Gehalten unter 5% zu vernachlässigen. Naphthalin, Anthracen, Fluoren, Pyridinbasen sowie Phenolderivate stören nicht. — *Ausführung.* Man löst 2,5 g Probe unter Erhitzen in 100 ml Eisessig und fügt zu der siedenden Lösung unter Rühren allmählich 3,4 ml Salzsäure (1:1) und 40%igen Formaldehyd (Menge nicht angegeben). Nach 15 min bis 1 Std langem Erhitzen (Dauer von der Größe der Beimengungen abhängig) am Rückflußkühler filtriert man durch einen Glasfiltertiegel (1 G 4) in einen 200 ml-Meßkolben, wäscht mit Eisessig und füllt mit diesem schließlich zur Marke auf. Die Lösung wird in eine 50 ml-Bürette gefüllt. In einen 750 ml-Kolben mit Rückflußkühler bringt man 6 g Jodpentoxyd, 10 ml Eisessig, 70 ml Wasser und einige Siedesteinchen, erhitzt zum Sieden und läßt dann durch den Kühler langsam (30 Tropfen/min) 20,00 ml der Probelösung aus der Bürette durch das Kühlerrohr zufließen. Man spült mit 3 ml Eisessig nach, kocht noch 10 min, kühlt, fügt 45 ml gesättigte $NaHSO_3$-Lösung zu, schüttelt unter Erwärmen auf höchstens 55° C, verdünnt mit 125 ml Wasser, schüttelt wieder stark, filtriert durch ein Papierfilter, wäscht mit Wasser sulfitfrei und versetzt das Filtrat mit 20 ml 4%iger o-Phenylendiamindihydrochloridlösung. Man erhitzt am Rückflußkühler 25 min zum Sieden, 15 min auf dem Wasserbad, kühlt, setzt 3 g Trichloressigsäure zu, filtriert nach 10 min durch einen gewogenen Glasfiltertiegel (1 G 4), wäscht mit Wasser chlorfrei und trocknet bei 120° C zum konstanten Gewicht. Das Filtrat wird 1 Std auf dem Wasserbad erhitzt. Etwa neu ausfallender Niederschlag wird wie der erste behandelt. Der Umrechnungsfaktor auf Phenanthren beträgt 0,6357. A. Kurtenacker.

Über den Einfluß der Beimengungen des Fliegerbenzins auf die Genauigkeit der Wasserbestimmung nach dem Karl-Fischer-Verfahren stellten R. W. Sneed, R. W. Altman und J. C. Mosteller[1] eingehende Versuche an, da Literaturangaben auf Störungen durch gewisse Bestandteile des Fliegerbenzins hinweisen. Die Verf. führten die Wasserbestimmungen in der üblichen Art unter Verwendung des Dead-stop-Verfahrens zur Endpunktbestimmung durch. Zu jeder Titration wurden 25—40 g Probe angewendet. Um in homogenem System zu arbeiten, diente ein Gemisch von 1 Vol wasserfreiem Methanol und 3 Vol Chloroform als Lösungsmittel. Geprüft wurden die Einflüsse von Aromaten, Olefinen, Mercaptanen, Bleitetraäthyl und Antioxydanzien. Den einzelnen Proben wurden dazu bis zu 17% Toluol, 12% Isobutylen, bis zu 0,02% tert. Butylmercaptan oder tert. Dodecylmercaptan, bis zu 6 ml/Gallone Bleitetraäthyl oder 1 Pfund/5000 Gallonen 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol, 2,4-Dimethyl-6-tert.-butylphenol oder N,N'-Di-sec.-butyl-p-phenylendiamin zugesetzt. Das sind bedeutend größere Zusätze, als sie in Fliegerbenzin praktisch vorkommen. Trotzdem konnte bei keinem der Zusätze, mit Ausnahme der Mercaptane, eine Beeinflussung der Wasserbestimmung festgestellt werden. Die Mercaptane reagieren mit dem Fischer-Reagens und täuschen dadurch in den Proben mit 0,02% Mercaptanzusatz zu hohe Wassergehalte vor. 0,005% Mercaptangehalt verursachen noch keinen merkbaren Fehler. Da Fliegerbenzine mit mehr als 0,005% Mercaptangehalt nicht vorkommen, ist aus dieser Quelle kein Analysenfehler zu befürchten. Das Karl-Fischer-Verfahren ist demnach zur Wasserbestimmung in allen praktisch vorkommenden Fällen geeignet. A. Kurtenacker.

Einen Vergleich von spektrochemischen und Semimikromethoden bei der Analyse von Petroleumaschen führen G. V. Dyroff, J. Hansen und C. B. Hodg-

[1] Analyt. Chemistry **26**, 1018—1020 (1954). Wright Air Development Center, Wrigt-Patterson Air Force Base, Ohio (USA).

KINS[1] durch. Dies begegnet wegen der Bedeutung von Spurenelementen in Petroleumfraktionen großem Interesse. Dabei zeigt sich, daß das spektrochemische Verfahren einem colorimetrischen Verfahren geringfügig überlegen ist. Während die Genauigkeit bei beiden praktisch gleich ist, arbeitet die spektrochemische Methode etwas schneller und wird deshalb von den Verf. bevorzugt. Sie benutzen ausgedrehte Graphitstifte als Trägerelektroden, in die eine Mischung von Graphitpulver mit der zu untersuchenden Asche, sowie Kobalt als Bezugselement und Lithium als spektrochemischer Puffer eingepreßt wird. Die Daten für die Leuchtanregung sind: Wechselstrombogen 5 KV, 2 A, Belichtungszeit 75 sec. Photometrierung und Auswertung erfolgen in üblicher Weise über Eichkurven. Zur Bestimmung kommen Natrium, Vanadium, Nickel und Eisen. Es zeigt sich, daß die Art, in welcher die Asche gelöst wird, auf die Ergebnisse der Analyse großen Einfluß hat. Dies gilt sowohl für das spektrochemische Verfahren, als auch für die colorimetrische Semimikromethode. Bei der letzteren wird das Vanadium als die lösliche gelbe Phosphorwolframvanadinsäure, Eisen als der rötliche Eisenkomplex von o-Phenanthrolin und Nickel als der rotbraune Nickelkomplex von Dimethylglyoxim bestimmt. Die Ergebnisse der mehrfach durchgeführten Analysen werden statistisch ausgewertet und die Genauigkeit nach den Verfahren der Fehlerrechnung bestimmt.

J. VAN CALKER.

Die spektrochemische Bestimmung von Kupfer in Turbinenöl behandelt J. E. BARNEY II[2]. Hierzu wird das HARVEY-Verfahren angewandt. Auf die mit Graphitpulver gefüllten Elektroden wird das zu analysierende Öl aus einem medizinischen Tropfglas tropfenweise aufgebracht und dort in einer elektrisch geheizten Spule verascht. Zur anschließenden Anregung dient eine ARL-DIETERT-Multisource mit 300 V und 12 A bei 120 sec Belichtungszeit. Zur Auswertung wird die Cu-Linie 3274Å gegen den benachbarten Untergrund photometriert. Die Intensitätsverhältnisse gegen die Konzentration aufgetragen, liefern an Hand synthetischer Proben Eichkurven, nach denen die Auswertung in üblicher Weise erfolgt. Die Genauigkeit des Verfahrens wird zu 10% angegeben. J. VAN CALKER.

Eine Bestimmungsmethode für Barium, Calcium und Zink in Schmierölen mittels Röntgenfluorescenzspektren beschreiben E. N. DAVIS und R. A. VAN NORDSTRAND[3]. Die wesentliche Neuerung bei der Methode beruht auf der Verwendung eines besonderen Präparatenträgers, der es ermöglicht, den gesamten Weg der Röntgenstrahlung vom Austrittsfenster der Röhre bis zum Quantenzähler in eine He-Atmosphäre zu verlegen. Hierdurch gelingt auch der Nachweis der sonst (in Luft) stark absorbierten, weichen Fluorescenzstrahlung von Ca und Ba mit guter Ausbeute; der Nachweis der genügend harten Zn-Strahlung kann auch in Luft störungsfrei erfolgen. — *Arbeitsvorschrift.* Das verwendete Röntgengerät (s. unten) wird 30 min vor Beginn der quantitativen Messungen angeheizt und der He-Strom einige Minuten vor Zählbeginn auf $\sim$ 600 ml/min eingestellt. Dann wird die Schale mit der Probe in genau definiertem Abstand von der Röhre eingesetzt und der Verstärker des Interferenzzählers auf Betrieb bei feststehender Zählrate eingestellt, wobei die Untersetzung von dem Grad der erwünschten Genauigkeit abhängt. Die verwendeten Spektrometerwinkel bei Gebrauch eines NaCl-Kristalls mit D = 2,819 für die zu bestimmenden Elemente sind in Tab. 1 zusammengestellt. Das Spektrometer wird auf den Winkel des zu bestimmenden Elementes eingestellt, und die Zeiten gemessen, die für die Erzielung einer be-

[1] Analyt. Chemistry **25**, 1898—1905 (1953). Standard Oil Development Co., P. O. Box 51 Linden. N. J. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **26**, 567—568 (1954). Standard Oil Co., Whiting, Ind. (USA).

[3] Analyt. Chemistry **26**, 976—977 (1954). Sinclair Res. Lab., Inc., Harvey, Ill.

stimmten Impulszahl im Mittel von mehreren Messungen erforderlich sind. Diese Zeiten werden in Impulse/sec umgerechnet, notfalls ein Empfindlichkeitsfaktor angebracht und die Konzentration an Hand einer Eichkurve angegeben. — Verwendet werden kann jedes käufliche Röntgenfluorescenzspektrometer, das jedoch nach den Angaben der Verf. in der im einzelnen beschriebenen Weise auf den Betrieb in He-Atmosphäre umzubauen ist. Wegen Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. Verf. arbeiten mit einer Molybdänröhre bei 50 KV und 30 bis 40 mA.

Tabelle 1.

Wellenlängen l und Spektrometerwinkel Θ der K- u. L- Linien für Ba, Ca u. Zn.

	Kα		Kβ		Lα		Lβ	
	λÅ	Θ°	λÅ	Θ°	λÅ	Θ°	λÅ	Θ°
Zn	1,435	29,51	1,292	26,53	zu weich			
Ba	0,389	7,89	0,340	6,93	2,770	58,83	2,562	54,16
Ca	3,353	73,13	3,083	66,44	zu weich			

F. Weigel.

Zur colorimetrischen Bestimmung von elementarem Schwefel in Kohlenwasserstoffen (Petroleumfraktionen) benutzen J. K. Bartlett und D. A. Skoog[1] die Tatsache, daß der elementare Schwefel sich in Acetonlösung mit Cyanid rasch und quantitativ zu Thiocyanat umsetzt, das nach Zugabe einer acetonischen Lösung von Eisen(III)-chlorid colorimetrisch bestimmt wird. Peroxyde, Sulfide, Disulfide und Mercaptans stören selbst in 200fachem Überschuß nicht. 0,0002% S können noch erfaßt werden. Im Bereich von 5—50 μg S/ml ist das Verfahren auf etwa 2% genau. — *Ausführung* (bei Proben, die keine Mercaptane, Sulfide, Disulfide enthalten). 5 ml Probe mit max. 50 μg S/ml (andernfalls Verdünnen mit Petroläther) werden in 25 ml-Meßkolben mit 15 ml 0,1%iger Natriumcyanidlösung in 95%igem Aceton vermischt und 2 min stehengelassen. Anschließend füllt man mit Acetonlösung (50 ml H_2O + 950 ml Aceton) bis zur Marke auf. Zu einer 5 ml-Abnahme gibt man 5,00 ml Eisen(III)-chloridlösung (0,4 g $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$ in 100 ml 95%igem Aceton), mischt durch und bestimmt innerhalb 10 min bei 465 mμ die Absorption in 10 mm-Küvetten gegen Blindansatz. Die Eichkurve von 0—50 μg S stellt man mit einer Schwefeltestlösung in Petroläther unter den gleichen Bedingungen auf. Sie erfüllt für den angegebenen Bereich das Lambert-Beersche Gesetz. Die Rotfärbung ist am Licht etwa 10 min, im Dunkeln mindestens 3 Std konstant. — Von Proben, die Mercaptane, Sulfide und Disulfide enthalten, schüttelt man 20 ml mit 50 ml einer wäßrigen Lösung aus 20 g $HgCl_2$ und 20 g KCl/l und entnimmt 5 ml von der überstehenden klaren Flüssigkeit in Arbeit. Bei einem größeren Niederschlag ist es zweckmäßig partiell zu filtrieren. H. Pohl.

Eine kryoskopische Methode zur Bestimmung der Gesamtmenge der ungesättigten Kohlenwasserstoffe in Petroleum- und Gasölfraktionen des Erdöls haben M. D. Tiličeev und N. A. Okinševič[2] ausgearbeitet. Da die ungesättigten Kohlenwasserstoffe bei Behandlung mit Schwefelsäure allein nicht abtrennbar sind, verwenden Verf. eine 14%ige Lösung von Phosphorsäureanhydrid in 100%iger Schwefelsäure (30 g P_2O_5 in 100 ml 100%iger H_2SO_4). — *Ausführung.* In den inneren Reagenszylinder des Beckmann'schen Apparates zur Bestimmung des Molekulargewichtes mit der kryoskopischen Methode füllt man 10—13 ml Cyclohexan ein und bestimmt den Kristallisationspunkt. Hierauf löst man 3—5 Mol% (0,3—0,5 ml)

[1] Analyt. Chemistry **26**, 1008—1011 (1954). Univ. Stanford, Calif. (USA).

[2] Ž. anal. Chim. **9**, 1—10 (1954) [Russisch]. Wissensch. Forsch.-Inst. Erdölprodukte, Moskau.

der zu untersuchenden Lösung in Cyclohexan und bestimmt wieder den Gefrierpunkt. Zur Entfernung der Arene und ungesättigten Kohlenwasserstoffe wird mit dem gleichen Volumen P_2O_5-Lösung in H_2SO_4 behandelt. Man wäscht mit Wasser, dann mit 10%iger NaOH-Lösung, anschließend wieder mit Wasser bis zur neutralen Reaktion. Hierauf trocknet man mit wasserfreiem $CaCl_2$ und bestimmt die Kristallisationstemperatur der Lösung des Endprodukts. Die Menge der Arene und ungesättigten Kohenwasserstoffe ergibt sich aus der Formel $x = 100\ \triangle t_2/\triangle t_1$ wo bei x = Gesamtmenge der Arene und ungesättigte Kohlenwasserstoffe in Mol% ist. $\triangle t_1$ ist die Erniedrigung der Kristallisationstemperatur in ° C des Cyclohexans nach Zugabe der zu untersuchenden Lösung und $\triangle t_2$ die Erhöhung der Kristallisationstemperatur in ° C nach Entfernung der Arene und ungesättigten Kohlenwasserstoffe. Es wurden einzelne Kohlenwasserstoffe und auch verschiedene Mischungen untersucht und die Genauigkeit (0,7% abs.) der Methode mit Testmischungen geprüft. Die beschriebene Methode ist für Kohlenwasserstoffgemische mit Siedepunkt von 150°—400° C anwendbar. MARTHA WILDAU.

Eine Bestimmungsmethode der wichtigsten Aminosäuren in Futtermitteln wird von I. S. JAIČNIKOV, N. K. FLORENSKAJA und A. N. FUNIKOVA[1] beschrieben. Es wurden in Hafer, Wicken, Weizenkleie und Ölpreßkuchen aus Sonnenblumen-, Baumwoll- und Leinsamen 6 Aminosäuren bestimmt (Tryptophan, Lysin, Arginin, Histidin, Tyrosin und Cystin). Tyrosin und Cystin wurden nach PRJANIŠNIKOV[2] sowie POSAMANTIR[2] und Arginin, Histidin, Lysin direkt im Futter nach A. P. GORBAČEVA[3] bestimmt. Ein Vorversuch mit Sonnenblumenpreßkuchen zeigt, daß diese eine relativ größere Menge der genannten Aminosäuren (Ausnahme bei Histidin) enthält, als die aus dem Preßkuchen extrahierten N-haltigen Stoffe. Die letzteren werden gewonnen durch 4stündige Extraktion mit 0,25%iger NaOH-Lösung in 70%igem Alkohol (auf 1 Teil entfetteten Preßkuchen 16 Teile der Lösung); der Extrakt wird zur Pulvertrockne eingedampft und zur Aminosäurebestimmung benutzt. Für die Bestimmung des Arginins, Histidins und Lysins wird zunächst mit den N-haltigen Stoffen mit 30%iger Schwefelsäure 1 Std auf dem Wasserbad, dann 24 Std auf dem Netz eine Hydrolyse durchgeführt. Das Hydrolysat wird mit Barytwasser neutralisiert und filtriert. Das Filtrat wird durch Verdampfen vom entstandenen Ammoniak befreit und eingeengt. Nach dem Erkalten wird mit Schwefelsäure angesäuert (Indicator Kongorot), mit einer Suspension von Silberoxyd versetzt [bis bei weiteren $Ba(OH)_2$-Zugaben ein bräunlicher Niederschlag ausfällt]. Dann wird Bariumhydroxyd bis zur Sättigung zugegeben und im abfiltrierten Niederschlag Arginin und Histidin bestimmt, im Filtrat Lysin. Der Niederschlag wird in angesäuertem Wasser aufgeschlemmt, auf dem Wasserbad erwärmt, mit HCl bearbeitet, filtriert, eingeengt, in einen 50 ml-Kolben übergeführt und das Arginin und Histidin bestimmt. Die Bestimmung des Arginins beruht auf seiner Zersetzung unter Bildung von Ammoniak (bestimmt durch Mikro-KJELDAHL), wobei Ammoniak-N = ½ Arginin-N. Weiter beschreiben die Verf. ausführlich die colorimetrische Bestimmungsmethode des Histidins, Cystins, Tyrosins und Tryptophans. Dazu muß Cystin vorher mit Sulfit in Cystein überführt werden. Tyrosin ergibt nach vorheriger Hydrolyse mit Quecksilbersalzen eine Rotfärbung, die zur colorimetrischen Bestimmung dienen kann. MARTHA WILDAU.

[1] Ž. prikl. Chim. (J. angew. Chem.) **27**, 570—572 (1954) [Russisch]. Inst. Getreideforsch., Moskau.

[2] PRJANIŠNIKOV, D. N.: Fortschr. zoot. Wiss. Ausg. 2 (1935). — POZAMANTIR, D. D.: Bote Landwirtsch. Wiss. **4**, 3 (1940).

[3] Dokl. Vashnil, Ausg. 2 (1948).